

А.А. Белохвостов

Химия с основами геохимии

Курс лекций

Витебск, 2012 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ВГУ

Лекция №1 ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ СТЕХИОМЕТРИИ

1.1. Предмет и задачи химии. Место химии среди естественных наук. Основные этапы развития химии

Школьное определение химии:

Химия - наука о веществах, закономерностях их превращений (физических и химических свойствах) и применении.

Современное определение химии:

Химия – система представлений, методов, знаний и теоретических концепций, направленных на изучение АМС (атомно-молекулярных систем). При этом основным средством описания, интерпретации, прогноза и использования АМС является структура.

<i>Вещества</i>	<i>Молекулы и супрамолекулы</i>
<ul style="list-style-type: none"> • Газы • Конденсированные фазы (кристаллы, квазикристаллы, мезофазы, жидкости, стекла) • Растворы (газовые смеси, жидкие и твердые растворы) 	<ul style="list-style-type: none"> • "Малые" молекулы • "Большие" молекулы • Макромолекулы (полимеры, в частности биополимеры) • "Топологические" молекулы (катенаны, ретаксаны) • Молекулярные комплексы • Молекулярные агрегаты и конгломераты • Кластеры
<i>Двумерные (поверхностные) системы</i>	<i>Сложные надмолекулярные образования</i>
<ul style="list-style-type: none"> • Поверхности конденсированных фаз • Модифицированные поверхности • Пленки (в частности пленки Ленгмюра-Блоджет) 	<ul style="list-style-type: none"> • Мицеллы • Вирусы • Рибосомы • Наносистемы • Мембраны

В настоящее время известно более 100 тыс. неорганических и более 4 млн. органических соединений.

Основные этапы развития химии

1. Предалхимический период: до III в. н.э.

2. Алхимический период: III – XVII вв.
3. Период становления (объединения): XVII – XVIII вв.
4. Период количественных законов (атомно-молекулярной теории): 1789 – 1860 гг.
5. Период классической химии: 1860 г. – конец XIX в.
6. Современный период: с начала XX века по настоящее время.

Химия как наука о веществах и их превращениях зародилась в древнем мире (Египет, Древняя Греция, Китай) и прошла большой и сложный путь развития (“Элементы” Аристотеля, поиски “философского камня” в лабораториях алхимиков, приготовление лекарств, красок, добыча и переработка руд в металлы и т. д.).

Первая теория, дававшая объяснение причин химических взаимодействий, – это теория флогистона (начало XVIII в.). Эта теория пыталась объяснить горение веществ на воздухе улетучиванием из них флогистона, т. е. горючего начала всех тел. При этом остается более простое вещество – земля или окалина. Если прокалить землю с углем, содержащим много флогистона, то часть его войдет в окалину и она превратится в исходные соединения (например, металл). Несмотря на неверное положение теории флогистона, она сыграла большую роль в химии, будучи двигателем развития методов исследования свойств газов.

Дальнейшее развитие химии связано с обобщением огромной массы опытных данных, накопленных в лабораториях и на практике в различных странах. К фундаментальным открытиям следует отнести в химии атомно-молекулярное учение; закон сохранения массы и энергии.

М. В. Ломоносова называют основателем *научной химии*. Ему принадлежит открытие закона сохранения массы веществ и энергии и создание атомно-молекулярного учения. Он различал *элементы* (т. е. атомы) и *корпускулы* (молекулы). Ломоносов проводил различие между частицами простых веществ, состоящих из одинаковых атомов, и сложных веществ, в состав которых входят разные атомы.

1.2. Явления химические и физические. Химические и физические свойства веществ. Простые и сложные вещества. Аллотропия

Химические явления: одни вещества превращаются в другие, отличающиеся от исходных составом и свойствами, при этом состав ядер атомов не изменяется.

Физические явления: меняется физическое состояние веществ (парообразование, плавление, электропроводность, выделение тепла и света, ковкость и др.) или образуются новые вещества с изменением состава ядер атомов.

Большинство **физических явлений** (переход вещества из твердого состояния в жидкое или газообразное, увеличение объема при нагревании и т. п.) **не сопровождается изменением химического состава молекул**. Так молекулы

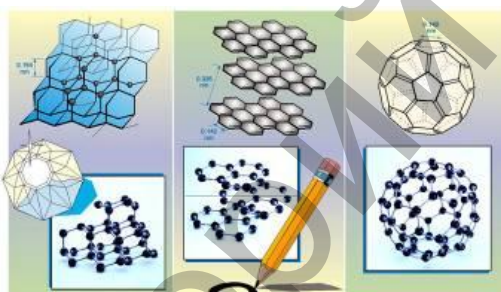
воды состоят из двух атомов водорода и одного атома кислорода независимо от того, в каком состоянии находится вода — твёрдом, жидком или газообразном. В результате **химических реакций** атомы переходят из одних молекул в другие. Образуются молекулы новых химических веществ.

Простые вещества - это вещества, состоящие из атомов одного и того же элемента. Сложные вещества состоят из атомов различных элементов.

Все простые вещества (элементы таблицы Менделеева) по своим физическим свойствам делятся на металлы и неметаллы.

Многие химические элементы образуют не одно, а несколько простых веществ. Такое явление называется **аллотропией**, а каждое из этих простых веществ — **аллотропным видоизменением (модификацией)** данного вещества.

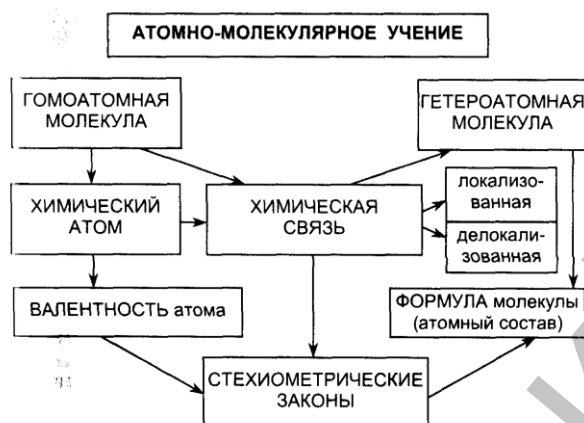
Существование аллотропных видоизменений обусловлено неодинаковой кристаллической структурой простых веществ или различным числом атомов, входящих в состав молекул отдельных аллотропных форм.



Аллотропия наблюдается у углерода, кислорода, серы, фосфора и ряда других элементов. Так, графит и алмаз — аллотропные видоизменения химического элемента углерода. При сгорании каждого из этих веществ образуется диоксид углерода (CO_2). Это подтверждает то, что графит и алмаз состоят из одинаковых атомов — атомов химического элемента углерода. Для серы известны три аллотропных модификации: ромбическая, моноклинная и пластическая (некристаллическая форма). Все они состоят из атомов серы и при их сгорании в кислороде образуется одно и то же вещество сернистый газ (SO_2). Фосфор образует три аллотропные модификации — белый, красный и чёрный фосфор. Продуктом их сгорания является гемипентаоксид фосфора (P_2O_5).

Аллотропные видоизменения химического элемента различаются физическими свойствами и химической активностью. Так, белый фосфор светится в темноте, очень ядовит, воспламеняется на воздухе, легко вступает в химические реакции с другими элементами. Красный фосфор, напротив, не светится, неядовит, не воспламеняется на воздухе, в химические реакции вступает при более высоких температурах, чем белый.

1.3. Атомно-молекулярное учение в химии. Атомы. Химические элементы. Атомное ядро. Изотопы. Молекулы, их формулы



Атомно-молекулярная теория получила утверждение в начале XIX в. благодаря работам английского ученого Д. Дальтона (1766–1844). Долгое время пытались ответить на вопросы: из чего состоят вещества и почему они могут изменять свой состав? Ответ на них в первом приближении дает атомно-молекулярная теория. Ее основные положения таковы:

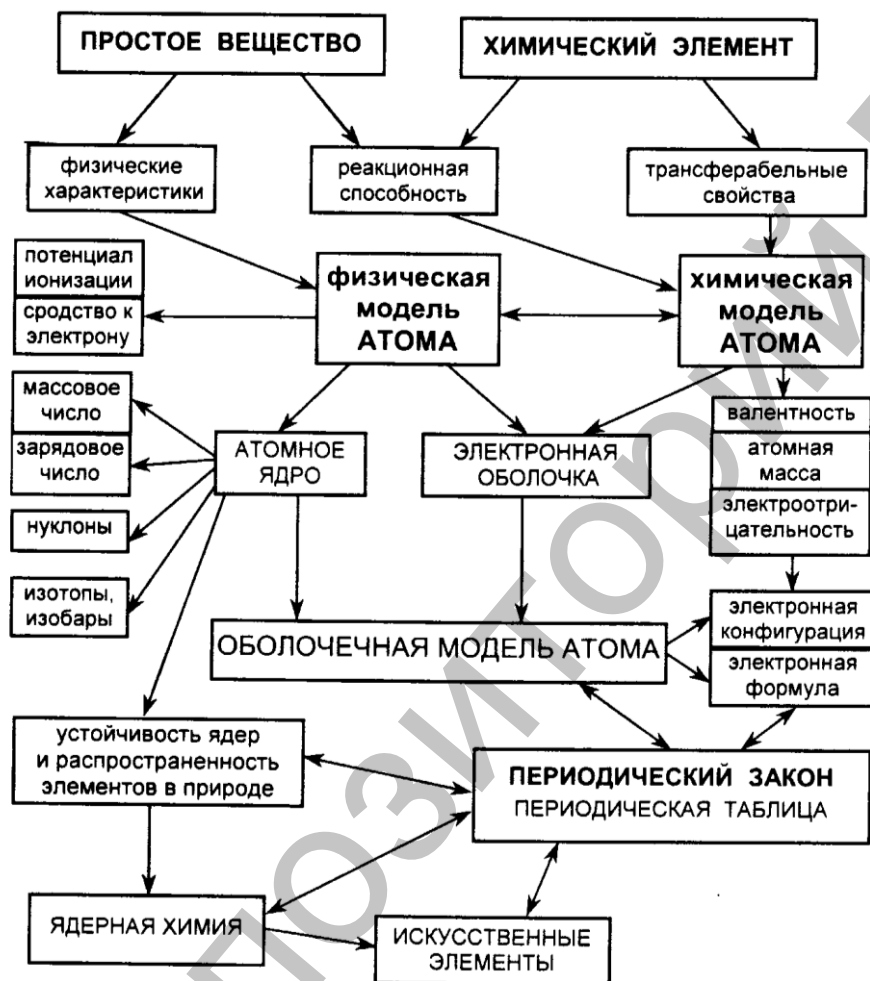
1. Вещества состоят из молекул. Молекула – наименьшая частица вещества, обладающая его химическими свойствами.
2. Молекулы состоят из атомов. Атом – наименьшая частица элемента в химическом соединении. Разным элементам соответствуют различные атомы.
3. Молекулы и атомы находятся в непрерывном движении.
4. В химических реакциях происходит превращение молекул одних веществ в другие. Атомы в химических реакциях остаются неизменными.

В середине XIX века атомно-молекулярное учение завоевало полное признание. На международном съезде химиков в г. Карлсруэ в 1860 г. были приняты четкие определения понятий атома и молекулы.

Атом (греч. ατομος – неделимый) – это наименьшая частица химического элемента, способная к самостоятельному существованию и являющаяся носителем его свойств. Атом представляет собой электронейтральную микросистему, состоящую из положительно заряженного ядра и соответствующего числа электронов.

Химический элемент – вид атомов с одинаковым зарядом ядра.

Химический элемент – это понятие, а не материальная частица. Это не атом, а совокупность атомов, характеризующихся определенным признаком – одинаковым зарядом ядра.



Нуклиды (лат. nucleus – ядро) – общее название атомных ядер, характеризуются определенным числом протонов и нейтронов (величиной положительного заряда и массовым числом).

Для того чтобы указать химический элемент, достаточно назвать только одну величину – заряд ядра, т. е. порядковый номер элемента в Периодической

системе. Для определения нуклида этого недостаточно – надо указать также и его массовое число.

Иногда, не совсем точно, понятие «нуклид» относят не к самому ядру, а ко всему атому.

Изотопы (греч. $\iota\sigma\zeta$ – одинаковый + $\tau\omicron\lambda\omicron\zeta$ – место) – нуклиды, имеющие одинаковое число протонов, но различающиеся массовыми числами.

Изотопы – нуклиды, занимающие одно и то же место в Периодической системе, т. е. атомы одного и того же химического элемента.

Например: ${}^{22}_{11}\text{Na}$, ${}^{23}_{11}\text{Na}$, ${}^{24}_{11}\text{Na}$ – изотопы натрия.

Изобары (греч. $\iota\zeta\omicron$ – равный + $\beta\alpha\rho\omicron\sigma$ – вес) – нуклиды, имеющие одинаковые массовые числа, но различное число протонов (т. е. относящиеся к различным химическим элементам), например, ${}^{90}\text{Sr}$, ${}^{90}\text{Y}$, ${}^{90}\text{Zr}$.

Изотоны – нуклиды с одинаковым числом нейтронов.

Довольно долго химики не делали четкого различия между атомами и молекулами простых веществ. В 1811 г. А. Авогадро предложил гипотезу, которая позволяла однозначно определить эти понятия, однако современники ее не оценили, и она получила признание только в 1860 г., после состоявшегося в Карлсруэ (Германия) первого международного съезда химиков, когда молекула стала пониматься как мельчайшая частица вещества, участвующая в его химических превращениях. По мере развития естественных наук определение молекулы претерпело некоторые изменения.

Молекула (уменьшительное от лат. moles – масса) – это наименьшая частица вещества, определяющая его свойства. Состоит из атомов одного или различных химических элементов и существует как единая система атомных ядер и электронов. В случае одноатомных молекул (например, благородных газов) понятия атома и молекулы совпадают.

Атомы удерживаются в молекуле с помощью химических связей.

В химии, кроме атомов и молекул, приходится рассматривать и другие структурные единицы: ионы и радикалы.

Ионы (греч. $\iota\omicron\nu$ – идущий) – электрически заряженные частицы, образовавшиеся из атомов (или атомных групп) в результате присоединения или потери электронов.

Положительно заряженные ионы называются *катионами* (греч. $\kappa\alpha\tau\alpha$ – вниз + ион), отрицательно заряженные – *анионами* (греч. $\alpha\nu\alpha$ – вверх + ион).

Например, K^+ – катион калия, Fe^{2+} – катион железа, nh_4^+ – катион аммония, Cl^- – анион хлора (хлорид-анион), S^{2-} – анион серы (сульфид-анион), so_4^{2-} – сульфат-анион.

Радикалы (лат. radicalis – коренной) – частицы (атомы или группы атомов) с неспаренными электронами.

Они обладают высокой реакционной способностью. Например, $H\cdot$ – радикал водорода, $Cl\cdot$ – радикал хлора, $\cdot CH_3$ – радикал-метил. В то же время парамагнитные молекулы, например, O_2 , NO , NO_2 , имеющие неспаренные электроны, не являются радикалами.

1.4. Абсолютные массы атомов и молекул. Атомная единица массы. Относительная атомная масса. Относительная молекулярная масса и ее расчет

Одной из важнейших характеристик атома является его масса. Абсолютная масса атома (т. е. масса выращенная в граммах) величина очень малая. Так атом водорода имеет массой $1,67 \cdot 10^{-24}$ г. Поэтому для практических целей удобнее пользоваться атомной единицей массы (а.е.м.). В качестве 1 а.е.м. принята точно $1/12$ часть массы атома изотопа углерода ^{12}C .

Атомной массой элемента называется масса его атома выращенная в атомных единицах массы. Иными словами, атомная масса показывает, во сколько раз масса данного атома больше $1/12$ массы атома ^{12}C . Так атом азота в $14/12$ раза тяжелее атома углерода.

Молекулярной массой вещества называется масса молекулы, выращенная в атомных единицах массы. Например $M(CO_2) = 44$ а.е.м.

До 1961 года для измерения атомных масс использовалась кислородная единица (к. е.), равная 1/16 атома кислорода. Введение углеродной шкалы атомных масс вместо кислородной связано с различием эталонов физической и химической атомных шкал. При масс-спектрометрических измерениях атомных масс в качестве единицы измерения принималась 1/16 массы изотопа кислорода-16, а в основе химической шкалы была 1/16 средней массы атома природного кислорода, состоящего из смеси изотопов ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O . Поэтому величины некоторых констант рассчитанные по физической и химической шкалам были различными. Кроме того изотопный состав природного кислорода также непостоянен. В связи с чем и был осуществлён переход на углеродную единицу.

Зная формулу химического соединения, можно рассчитать его молекулярную массу как сумму масс всех входящих в неё атомов. Например:

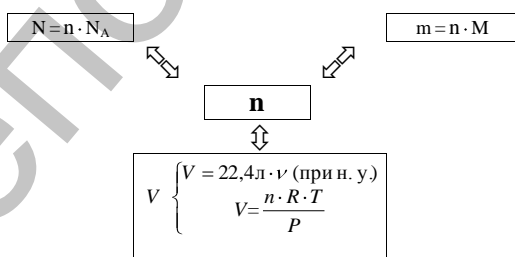
$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \cdot 2 + 32 + 16 \cdot 4 = 98 \text{ а.е.м.}$$

1.5. Количество вещества и его расчет. Моль – единица количества вещества. Число Авогадро. Молярная масса и ее расчет

Широко применяется в химии и единица количества вещества — моль.

Моль — это количество вещества содержащее столько структурных единиц (атомов, молекул, ионов, электронов и др.), сколько их содержится в 12 г изотопа углерода-12.

Понятие «количество вещества» и, соответственно, единица его измерения – моль используются в большинстве химических расчетов. Эта величина однозначно связана с массой, числом структурных единиц и объемом (если это газ или пары) вещества. Если задано количество вещества, то эти величины легко рассчитать.



Число частиц в одном моле вещества в настоящее время определено с большой точностью — $6,0249 \cdot 10^{23}$. В практических расчетах его принимают равным $6,02 \cdot 10^{23}$. Это число называется **Числом Авогадро** и обозначается буквой **N**.

Чтобы представить себе, как велико число Авогадро, допустим, что нам удалось пометить все молекулы, содержащиеся в одном моле воды (18 г). Если эту воду вылить в океан и дождаться, когда воды Мирового океана перемешаются, то набрав в любом месте стакан воды, мы найдём в нём примерно 100 меченых молекул.

Масса одного моля вещества называется его **молярной массой**. Молярную массу обычно выражают в граммах на моль (г/моль) или килограммах на моль (кг/моль). Так, $M(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ г/моль} = 0,1 \text{ кг/моль}$.

Моль любого вещества содержит одно и тоже число структурных элементов независимо от его химических свойств и агрегатного состояния.

Из этого следует, что моль молекул различных газов при одних и тех же условиях занимает одинаковый объём. Этот вывод был подтверждён опытными данными.

Из закона Авогадро следует, что два газа одинаковых объемов при одинаковых условиях содержат одинаковое число молекул; однако они имеют неодинаковые массы: масса одного газа во столько раз больше другого, во сколько раз больше его молярная масса:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2} = D$$

где D – относительная плотность одного газа (1) к другому (2) – величина безразмерная. Отсюда

$$M_1 = M_2 \cdot D.$$

Атомные, молярные и молекулярные массы атомов и молекул можно определять, как показано выше, из закона эквивалентов и из газовых законов. Кроме того, их находят приближенно **методом Менделеева**, как среднее арифметическое атомных масс соседних по периодической системе атомов. Можно также оценить значение атомной массы по удельной теплоёмкости из **закона Дюлонга и Пти**: атомные теплоёмкости простых твердых веществ примерно одинаковы и составляют около $25 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Примечание: атомная теплоёмкость вещества примерно определяется количеством колебаний, которое может совершать атом в кристаллической решётке; число таких колебаний в трехмерной решётке равно трем; каждому колебанию соответствует энергия, равная $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$, что и даёт около $25 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$.

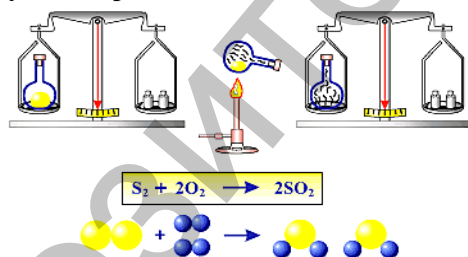
$$A' \approx \frac{25 (\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1})}{C_{\text{уд}} (\text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{К}^{-1})} = \frac{25}{C_{\text{уд}}} [\text{г}\cdot\text{моль}^{-1}]$$

Зная неточное значение атомной массы A' и точное значение $M_{\text{эк}}$ для данного элемента из опыта и принимая во внимание, что валентность – целое число, можно найти точное значение A .

1.6. Основные стехиометрические законы

1.6.1. Закон сохранения массы веществ

Масса веществ, вступивших в реакцию, равна массе веществ, образовавшихся в результате реакции.



С точки зрения атомно-молекулярного учения этот закон объясняется тем, что при химических реакциях общее количество атомов не изменяется, а происходит лишь их перегруппировка. Закон сохранения массы веществ является основным законом химии, все расчёты по химическим реакциям производятся на его основе. Именно с открытием этого закона связывают возникновение современной химии как точной науки.

С законом сохранения массы веществ тесно связан закон сохранения энергии:

энергия не возникает из ничего и не исчезает бесследно, но одни её виды могут превращаться в другие в строго эквивалентных количествах.

Так при разложении воды, кислот, щелочей или солей посредством электрического тока электрическая энергия превращается в химическую. То же наблюдается при зарядке аккумулятора. Обратный процесс — превращение химической энергии в электрическую — происходит при разрядке аккумулятора.

Альберт Эйнштейн показал, что между массой тела и его энергией E существует связь, выражаемая соотношением:

$$E = mc^2$$

где c – скорость света в вакууме, равная 300 000 км/с. Это уравнение применимо ко всем энергетическим процессам; в том числе к химическим и ядерным реакциям. Из него следует, что если масса системы изменяется, то происходит изменение и её энергии, и наоборот: изменение внутренней энергии системы всегда сопровождается изменением массы. Вследствие химических реакций всегда выделяется или поглощается энергия. Поэтому строго говоря, масса веществ, участвующих в этих реакциях, должна изменяться: при выделении теплоты — уменьшаться, а при поглощении — увеличиваться. Однако вследствие очень большой величины множителя c^2 изменения массы при химических реакциях настолько малы, что определить их существующими методами невозможно.

Рассчитаем, например, какому количеству энергии соответствует изменение массы на 1 г:

$$E = 1 \cdot 10^{-3} \cdot (3 \cdot 10^8)^2 = 9 \cdot 10^{13} \text{ Дж.}$$

При образовании 1 моля воды из газообразных водорода и кислорода выделяется 285,9 кДж энергии, то уменьшение массы составит $3,2 \cdot 10^{-9}$ г. Эта величина далеко за пределами возможностей взвешивания. Тепловые эффекты химических реакций таковы по своей величине, что изменение массы веществ в их результате не могут быть изменены. Поэтому закон сохранения массы веществ не могут быть измерены. Поэтому закон сохранения массы веществ соблюдается практически при всех химических реакциях.

1.6.2. Закон постоянства состава

Закон сохранения массы послужил основой для изучения количественного состава различных химических соединений. Многочисленные опыты показали, что качественный и количественный состав различных сложных веществ постоянен и не зависит от способа их получения.

Так, 44 г углекислого газа (CO_2) соединяясь с 56 негашеной извести (CaO), образуют 100 г мела (CaCO_3). При этом никакие другие вещества не образуются, а данные соединения вступают в реакцию полностью. Если через негашёную известь пропустить избыток углекислого газа, то он не будет реагировать с образовавшимся мелом.

Чистая (без примесей) вода независимо от того, получена она синтезом из водорода и кислорода, при нейтрализации щёлочи кислотой или при любой другой реакции, и чистая природная вода всегда состоит из водорода и кислорода в соотношении 1:8 по массе.

Французский учёный Жан Луи Пруст, обобщив большой экспериментальный материал о составе различных веществ, сформулировал в 1799 г *закон постоянства состава*:

каждое химическое соединение имеет постоянный качественный и количественный состав независимо от способа его получения.

Этот закон находится в полном соответствии с атомно-молекулярным учением. Действительно, молекула любого вещества состоит из вполне определённого количества атомов, имеющих постоянную массу. Поэтому её массовый состав и, следовательно, массовый состав вещества постоянны независимо от способа его получения. Такие соединения называются **дальтонидами**.

Современная химия располагает данными, из которых следует, что закону постоянства состава подчиняются главным образом вещества, имеющие молекулярную структуру, если же вещества не имеют молекулярной структуры, то возможны отклонения от этого закона.

Действительно соединения переменного состава, называемые **бертолиды**, существуют и с каждым годом их открывают всё больше. Эти соединения не имеют определённой химической формулы. Впервые бертолиды были обнаружены в системах, состоящих из нескольких металлов (интерметаллические сплавы), затем среди оксидов, сульфидов, селенидов металлов и др. Например, оксид титана (II) имеет состав от $\text{TiO}_{0,59}$ до $\text{TiO}_{1,33}$, в соединении таллия с висмутом на 1 часть таллия приходится от 1,24 до 1,82 частей висмута по массе. В природе бертолиды распространены значительно шире, чем дальтониды.

Отклонения от закона постоянства состава может быть обусловлено не только изменениями атомного состава соединений, но и причинами связанными с наличием в природе изотопов. Например, для водорода известны три изотопа с массовыми числами 1 (**протий**), 2 (**дейтерий**) и 3 (**тритий**). Естественно, что

в молекуле воды, образованные первым, вторым или третьим изотопом, на 1 атом кислорода приходится 2 атома водорода (атомный состав постоянен), однако процентное содержание кислорода в этих соединениях переменено и составляет соответственно 88,89; 80 и 72,73 %.

1.6.3. Закон кратных отношений

Известны случаи, когда два элемента, соединяясь между собой в различных количественных соотношениях, образуют несколько химических соединений. Так, углерод с кислородом образуют два соединения следующего состава: монооксид углерода (угарный газ) CO — 3 весовых части углерода и 4 весовых части кислорода; диоксид углерода (углекислый газ) CO_2 — 3 весовых части углерода и 8 весовых частей кислорода.

Количество весовых частей кислорода, приходящееся в этих соединениях на одно и то же количество углерода (3 весовых части), соотносится между собой как 4:8 или 1:2.

Азот с кислородом образует пять оксидов (табл. 1).

Таблица 1. Состав оксидов азота

Оксид	Состав в %		Состав в единицах массы	
	азот	кислород	азот	кислород
Гемииоксид азота	63,7	36,3	1	0,57
Монооксид азота	46,7	53,3	1	1,14
Сесквиоксид азота	36,9	63,1	1	1,71
Диоксид азота	30,5	69,5	1	2,28
Гемипентаоксид азота	25,9	74,1	1	2,85

Количество весовых частей кислорода приходящееся в этих соединениях на одну весовую часть азота соотносится между собой как $0,57 : 1,14 : 1,71 : 2,28 : 2,85 = 1 : 2 : 3 : 4 : 5$.

Данные о количественном составе различных соединений, образованных двумя элементами, и исходя из атомистических представлений, английский химик Джон Дальтон в 1803 году сформулировал закон кратных отношений:

если два элемента образуют между собой несколько соединений, то на одно и то же весовое количество одного элемента приходится такие

весовые количества другого элемента, которые относятся между собой как небольшие целые числа.

То, что элементы вступают в соединения определенными порциями, явилось ещё одним подтверждением правильности атомистического учения и объяснения с его позиций химических процессов.

Однако атомистические представления сами по себе не могли объяснить, например, количественных соотношений, которые наблюдаются в химических реакциях между газами.

Французский учёный Ж. Гей-Люссак, изучая химические реакции между газообразными веществами, обратил внимание на соотношения объёмов реагирующих газов и газообразных продуктов реакции. Он установил, что 1 л хлора целиком вступает в реакцию с 1 л водорода с образованием 2 л хлороводорода; 1 л кислорода взаимодействует без остатка с 2 л водорода, образуя 2 л водяного пара. Эти опытные данные Гей-Люссак обобщил в *законе объёмный отношений*:

Объёмы реагирующих газообразных веществ относятся между собой и к объемам образующихся газообразных веществ как небольшие целые числа.

1.6.4. Закон объёмных отношений

То, что элементы вступают в соединения определенными порциями, явилось ещё одним подтверждением правильности атомистического учения и объяснения с его позиций химических процессов.

Однако атомистические представления сами по себе не могли объяснить, например, количественных соотношений, которые наблюдаются в химических реакциях между газами.

Французский учёный Ж. Гей-Люссак, изучая химические реакции между газообразными веществами, обратил внимание на соотношения объёмов реагирующих газов и газообразных продуктов реакции. Он установил, что 1 л хлора целиком вступает в реакцию с 1 л водорода с образованием 2 л хлороводорода; 1 л кислорода взаимодействует без остатка с 2 л водорода, образуя 2 л водяного пара. Эти опытные данные Гей-Люссак обобщил в *законе объёмный отношений*:

Объёмы реагирующих газообразных веществ относятся между собой и к объемам образующихся газообразных веществ как небольшие целые числа.

1.6.5. Закон Авогадро и основные следствия из закона

Итальянский физик Амедео Авогадро сделал очень важное дополнение к атомистической теории. Он ввел понятие о молекуле как мельчайшей частице вещества, способной к самостоятельному существованию. Он использовал понятие молекулы для объяснения простых объёмных отношений между реагирующими газами. В 1811 году он выдвинул следующую гипотезу:

в равных объёмах различных газов при одинаковых условиях (давлении и температуре) содержится равное число молекул.

Среди веществ с различным агрегатным состоянием необходимо выделить газы, которые играют огромную роль не только в нашей жизни, но в различных технологических процессах. Необходимо помнить, что для количественной характеристики любого газа используют давление, температуру и занимаемый объём. Наиболее часто применяют так называемые нормальные условия (н.у.), которые соответствуют давлению $P=10^5$ Па и температуре $T=273$ К.

Большое практическое значение имеет следствие из закона Авогадро: **при нормальных условиях (н.у.) один моль любого газа занимает объём, равный 22,4 л.**

Объём 22,4 л называют молярным (мольным) объёмом газа и обозначают соответственно $V_M = 22,4$ л/моль.

Пример: углекислый газ CO_2 . Имеем $M(\text{CO}_2) = 44$ г/моль. Значит, один моль CO_2 имеет массу 44 г и занимает объём (при н.у.), равный 22,4 л, а также содержит в этом объёме $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул газа.

Нетрудно показать, что связь между массой m и объёмом V конкретного газа при н.у. определяется формулой:

$$m = nM = \frac{V}{V_M} M \quad (1.3)$$

Если условия, в которых находится газ отличается от нормальных, то используют уравнение Менделеева-Клапейрона, которое связывает все основные параметры идеального газа:

$$PV = \frac{m}{M} RT \quad (1.4)$$

где: P - давление газа, Па;

V - объём газа, м^3 ;

m - масса газа, г;

M - мольная масса газа, г/моль;

R - универсальная газовая постоянная, $R = 8,31$ Дж/(моль·К);

T - температура газа, К.








1.7. Химические формулы сложных веществ молекулярные и ионные соединения. Формульные единицы. Ионные формулы

В химии, как и в каждой науке, есть своя система условных знаков, знание которой необходимо для понимания этого предмета.

Химическая символика – это своеобразный алфавит, с помощью которого записывают «слова» – формулы соединений и «фразы» – уравнения химических реакций, в той или иной мере отражающие реально происходящие процессы.

Еще в средневековье известные тогда химические элементы обозначали условными символами, такими же, какие использовали для обозначения небесных тел. Дело в том, что, по представлениям алхимиков, каждому из известных в то время элементов соответствовало свое небесное тело.










Символы химических элементов, принятые в средние века

Элемент	Золото	Серебро	Железо	Медь	Ртуть	Свинец	Олово
Небесное тело	Солнце	Луна	Марс	Венера	Меркурий	Сатурн	Юпитер
Символ							

Безусловно, такие символы для обозначения химических элементов были не очень удобны. Более того, к 1800 году было известно около 34 химических элементов (правда, некоторые еще не были выделены как простые вещества, а были известны преимущественно в виде оксидов), и использование подобной символики стало невозможным.

Д. Дальтон предложил другие обозначения химических элементов, ниже приведены некоторые примеры этой символики:

Символы химических элементов, предложенные Д. Дальтоном

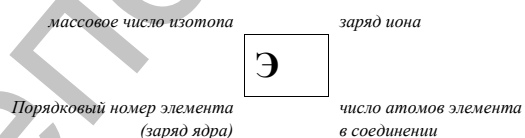
Водород	Азот	Углерод	Кислород	Сера	Фосфор	Железо	Медь	Свинец
								

Как видно из этих примеров, в некоторых случаях Дальтон использовал начальные буквы английских названий элементов (например: железо – *Iron*, медь – *Copper*, свинец – *Lead*), обведенные кружком. Известный шведский химик XIX столетия Йенс Якоб Берцелиус, внесший большой вклад в разработку атомистической теории Дальтона, предложил совершенно новую символику для обозначения химических элементов. Он решил, что каждому химическому элементу должен соответствовать свой особый знак, который одновременно был бы и символом химического элемента и обозначал бы один атом. В качестве такого символа было предложено использовать начальную букву латинского названия элемента (например, водород – *Hydrogenium* – символ H, сера – *Sulfur* – S и т. п.). В тех случаях, когда названия двух элементов начинаются с одной и той же буквы, добавлялась вторая буква, входящая в название этого элемента, например, C – углерод, Cu – медь, Cd – кадмий. Так появились символы химических элементов, которыми пользуются во всем мире и поныне.

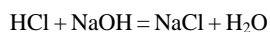
Некоторые элементы (например, железо, золото, свинец) известны с глубокой древности, и их названия имеют историческое происхождение.

В основу названий элементов, открытых за последние 300 лет, были положены различные принципы: по минералу, из которого впервые был выделен этот элемент, например, **бериллий** (по названию минерала – берилла), по названию страны – родины первооткрывателя, например, **германий** (нем. химик К. Винклер) в честь Германии, по некоторым свойствам, например, **хлор** (от греч. $\chi\lambda\omega\rho\sigma$ – зеленый), **фосфор** (от греч. $\phi\omega\varsigma$ – свет, $\phi\epsilon\rho\omega$ – несу). Искусственные элементы получили свои названия в честь известных ученых, например, менделевий, эйнштейний.

Если символ химического элемента мысленно вписать в квадрат, то углы этого квадрата используют, при необходимости, для дополнительной информации:



С помощью химических символов элементов записывают химические формулы веществ. Например, формула серной кислоты H_2SO_4 показывает, что молекула этого соединения состоит из двух атомов водорода, одного атома серы и четырех атомов кислорода. Используя химические формулы, записывают уравнения химических реакций, например:



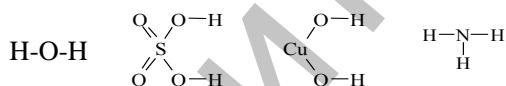
В левую часть уравнения записывают вещества, вступающие в химическую реакцию (исходные вещества), а в правую – вещества, образующиеся в результате реакции (продукты реакции), причем число атомов каждого элемента в левой части уравнения должно быть равно числу атомов этого элемента в правой части (закон сохранения массы веществ).

Любая химическая формула – это условная запись, которая несет определенную информацию о данном веществе, и в зависимости от того, какую информацию хотят сообщить, пользуются различными формулами.

1. Молекулярная формула (или брутто-формула) отражает только качественный и количественный состав соединения, т.е. показывает, атомы каких элементов и в каком количестве входят в состав данного вещества, и ничего не говорит о его строении, например:



2. Графическая формула (ее ошибочно часто называют структурной формулой) дает дополнительную информацию: кроме качественного и количественного состава она показывает, в какой последовательности атомы связаны друг с другом, а также указывает кратности связей (простая, двойная, тройная):



Однако эти формулы ничего не говорят о структуре молекул, т.е. не отражают относительное расположение атомов в пространстве.

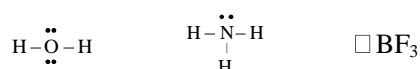
3. Электронная формула несет дополнительную информацию по сравнению с графической (хотя, по сути, очень на нее похожа) – показывает, какие из валентных электронов участвуют в образовании связей, а также наличие неспаренных электронов и неподеленных электронных пар:



4. Структурная формула изображается в масштабе, в соответствующей проекции, дающей объемное представление о молекуле и показывает относительное расположение атомов в пространстве. При необходимости к структурным формулам прилагаются таблицы, в которых указывают длины

связей (расстояния между центрами связанных атомов) и валентные углы (углы между связями).

5. Возможно использование и других вариантов формул для передачи соответствующей информации о молекуле или облегчающих восприятие информации, например



□ показывает наличие свободной орбитали

1.8. Количественный состав сложного вещества. Массовая доля элемента, ее расчет по формуле веществ

Массовая доля вещества А в системе – отношение его массы к массе всей системы (часто эту величину выражают в %):

$$\omega_A = \frac{m_A}{m} \times 100\%$$

Все задачи, связанные с расчетами по массовым долям, следует решать, используя эту формулу. Чтобы избежать досадных технических ошибок, рекомендуем при проведении расчетов сразу же % перевести в доли.

Объемная доля компонента – отношение объема компонента к объему всей системы:

$$\varphi_A = \frac{V_A}{V_{\text{системы}}}$$

Мольная доля компонента – отношение количества вещества (моль) компонента А к общему количеству молей всех компонентов системы:

$$\lambda_A = \frac{\nu_A}{\nu_{\text{системы}}}$$

1.9. Химический эквивалент, фактор эквивалентности, молярная масса эквивалента. Закон эквивалентов

Эквивалент—это реальная или условная частица вещества X, которая в данной кислотно-основной реакции эквивалентна одному водороду или в данной окислительно-восстановительной реакции одному электрону.

Например, в реакции $2\text{HCl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ двум атомам водорода в HCl соответствует одна частица $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Следовательно, одному атому водорода эквивалентна условная частица, равная $1/2 \text{Ca}(\text{OH})_2$. Это и будет эквивалентом гидроксида кальция. Число $1/2$ носит название фактора эквивалентности, которой обозначается символом $f_{\text{экв}}$.

Фактор эквивалентности $f_{\text{экв}}$ – это число, обозначающее, какая доля реальной частицы вещества эквивалентна одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции. Фактор эквивалентности может равняться единице или быть меньше её $f_{\text{экв}} \leq 1$.

$$f_{\text{экв}}(\text{X}) = 1/Z,$$

Z - абсолютное значение степени окисления элемента или число электронов, перешедших от восстановителя к окислителю.

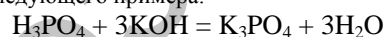
Для кислоты фактор эквивалентности $f_{\text{экв}}$ равен обратной величине её основности (число ионов H^+ в молекуле кислоты, которое замещается в реакции на металл):

$$f_{\text{экв}}(\text{кислоты}) = 1/N(\text{H}^+) \quad 1.1$$

Для основания фактор эквивалентности $f_{\text{экв}}$ равен обратной величине его кислотности (число ионов OH^- в молекуле основания, которые в реакции замещаются на кислотные остатки):

$$f_{\text{экв}}(\text{основания}) = 1/N(\text{OH}^-) \quad 1.2$$

Фактор эквивалентности одного и того же вещества в разных реакциях может быть различным. Это видно из следующего примера.



В данной реакции нейтрализации фосфорной кислоты, три иона H^+ замещаются на K^+ , т.е. $N(\text{H}^+) = 3$. Следовательно, согласно формуле (1.1) фактор эквивалентности фосфорной кислоты будет равен:

$$f_{\text{экв}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/N(\text{H}^+) = 1/3$$

Если же реакция протекает по уравнению $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

$$\text{То } f_{\text{экв}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1/N(\text{H}^+) = 1/2$$

Для эквивалентов как условных частиц можно рассчитать молярную массу и количество вещества.

Молярная масса эквивалента вещества X (г/моль) – масса 1 моль эквивалента этого вещества- это есть произведение фактора эквивалентности на молярную массу этого вещества:

$$M_{\text{экв}}(X) = f_{\text{экв}}(X) \cdot M(X) = 1/Z(X) \cdot M(X) \quad 1.3$$

Молярную массу эквивалента можно называть также эквивалентной массой.

Количество вещества (моль) – отношение массы вещества к молярной массе его эквивалента:

$$n(f_{\text{экв}}X) = m(X) / M_{\text{экв}}(X) \quad 1.4$$

Количественные соотношения между эквивалентами веществ, участвующих в химической реакции, задаются законом эквивалентов.

Для реакции $A+B=C+D$ согласно этому закону

$n_{\text{экв}}(A) = n_{\text{экв}}(B) = n_{\text{экв}}(C) = n_{\text{экв}}(D)$ т.е. вещества взаимодействуют и образуются в количествах, которые равны количествам веществ эквивалентов.

Таким образом, для взаимодействующих веществ A и B можно записать:

$$n_{\text{экв}}(A) = n_{\text{экв}}(B).$$

Используя формулу(1.4), получаем

$$\frac{m(A)}{M_{\text{экв}}(A)} = \frac{m(B)}{M_{\text{экв}}(B)} \quad \text{или} \quad \frac{m(A)}{m(B)} = \frac{M_{\text{экв}}(A)}{M_{\text{экв}}(B)} \quad 1.5$$

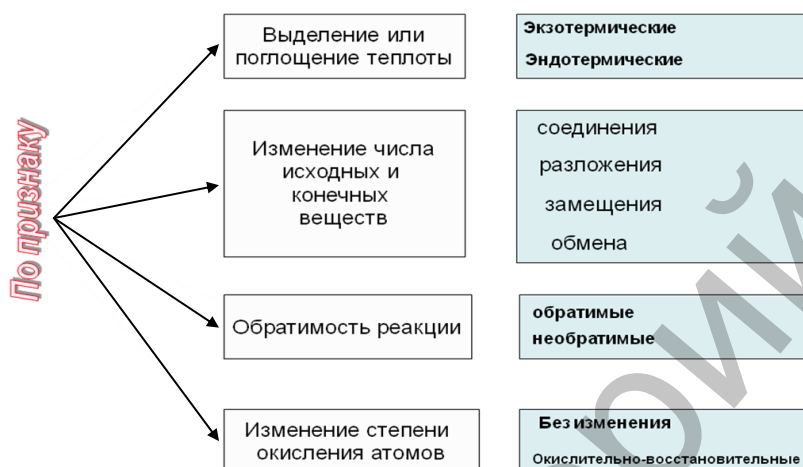
Соотношение (1.5) является следствием закона эквивалентов, т.е. массы реагирующих веществ относятся между собой как их молярные массы эквивалентов.

Эквивалентным объёмом называется объём, занимаемый при данных условиях 1 эквивалентом вещества. Значение эквивалентного объёма вещества, находящегося в газообразном состоянии, можно найти, зная, что в мольном объёме любого газа, состоящего из одноатомных молекул, содержится 1 моль атомов, состоящего из двухатомных молекул - 2 моля атомов и т.д. Так, в 22,4л H_2 содержатся при нормальных условиях 2 моля атомов водорода. Поскольку эквивалент водорода равен 1 моль, то в 22,4л H_2 содержатся 2 эквивалента водорода; значит, эквивалентный объём водорода равен $22,4/2=11,2$ л/моль.

1.10. Химические уравнения. Расчеты по уравнениям реакций. Классификация химических реакций

Превращение веществ, происходящее с изменением их состава и строения, называется химической реакцией. При химическом взаимодействии сохраняется

количество атомов всех элементов. Ядра атомов остаются не затронутыми. Реакции можно распределить по ряду признаков: тип изменения состава (реакции соединения, обмена, разложения); вид теплового эффекта (экзо- и эндотермия); по степени окисления (окислительно-восстановительные и обменные реакции); по характеру превращения веществ (обратимые и необратимые реакции).

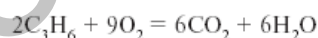


Нужно отличать **химическое уравнение**, в виде которого записывают химические реакции, содержащие формулы исходных веществ и продуктов реакции, и **схему** реакции. В химических уравнениях количество атомов каждого элемента должно быть одинаковым в обеих его частях (по закону сохранения массы веществ). Схема этим требованиям не удовлетворяет, и в ней обозначен переход от одних соединений в другие под действием какого-либо реагента, но стехиометрия реакции не указывается.

Например, окисление пропена в виде схемы:

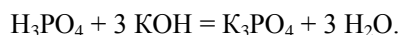


и в виде уравнения реакции:



Уравнение составляется на основе закона сохранения массы и показывает количественные соотношения веществ, участвующих в химической реакции.

В качестве примера рассмотрим взаимодействие гидроксида калия с фосфорной кислотой:



Из уравнения видно, что 1 моль ортофосфорной кислоты (98 г) реагирует с 3 молями гидроксида калия (3 · 56 г). В результате реакции образуется 1 моль фосфата калия (212 г) и 3 моля воды (3 · 18 г).

1.11. Основные газовые законы

Газовые законы - законы термодинамических процессов, протекающих в системе с неизменным количеством вещества при постоянном значении одного из параметров: закон Шарля, закон Гей-Люссака, закон Бойля-Мариотта, а также закон Авогадро, закон Дальтона.

Закон Бойля-Мариотта

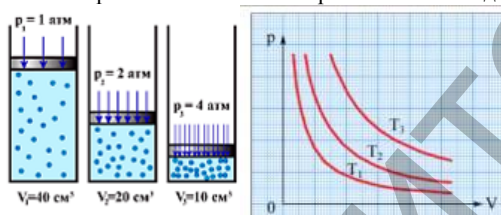
При постоянной температуре объем данного количества газа обратно пропорционально давлению, под которым он находится.

$$pV = const, \text{ где}$$

p-давление;

V-объем газа

Закон Бойля-Мариотта выполняется при очень малых давлениях.

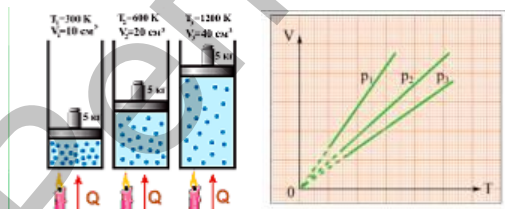


Закон Гей-Люссака

При постоянном давлении изменение объема газа прямо пропорционально температуре.

$$\frac{V}{T} = const, \text{ где}$$

T – абсолютная температура (K)

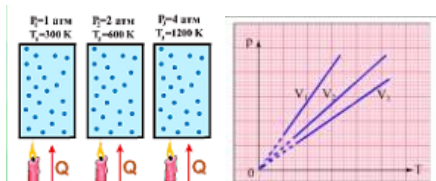


Закон Шарля

При постоянном объеме изменение давления прямо пропорционально

абсолютной температуре.

$$\frac{P}{T} = const$$



Измерения объёмов газов обычно проводят при условиях, отличных от нормальных. Для приведения объёма газа к нормальным условиям используют уравнение объединённого газового закона Бойля-Мариотта и Гей-Люссака:

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{PV}{T}$$

В этом уравнении V — объём данной массы газа при заданных давлении p и температуре T (в Кельвинах); V_0 — объём этой же массы газа при нормальных условиях (при давлении 101325 Па, или 760 мм рт. ст. и температуре 273 К).

Если V_0 означает объём, занимаемый при нормальных условиях 1 молем газа, т. е. 22,4 л, то для всех газов соотношение $\frac{P_0 V_0}{T_0}$ будет постоянной величиной.

Эта величина называется **универсальной газовой постоянной**, обозначается буквой R , имеет размерность единица энергии/(Кельвин · моль). Численное значение R зависит от единиц, в которых выражается объём и давление газа.

В Международной системе единиц (СИ) давление выражается в паскалях (Па, 1 Па = 1 Н/м²), объём в кубических метрах (м³), следовательно значение универсальной газовой постоянной определяется значением:

$$R = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 22,4 \cdot 10^{-3}}{273} = 1,013 \cdot 10^5 \cdot 22,4 \cdot 10^{-3} / 273 = 8,314 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль}).$$

В практике химических исследований объём и давление часто выражают в единицах других систем: объём — в литрах или миллилитрах, давление — в атмосферах или миллилитрах ртутного столба. Для перевода результатов измерений в единицы СИ пользуются соотношениями:

$$1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт. ст.} = 101325 \text{ Па}$$

$$1 \text{ мм рт. ст.} = 1,31 \cdot 10^{-3} \text{ атм} = 133,322 \text{ Па.}$$

Если давление p_0 выражено в атмосферах, а объём V_0 — в литрах, то:

$$R = \frac{1 \cdot 22,4}{273} = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{К} \cdot \text{моль}).$$

Для случая, когда p_0 выражено в миллиметрах ртутного столба, а объём V_0 — в миллилитрах, получим:

$$R = \frac{760 \cdot 22400}{273} = 62360 \text{ мл} \cdot \text{мм рт. ст.} / (\text{К} \cdot \text{моль}).$$

Подставим в уравнение $\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{PV}{T}$ вместо $\frac{P_0 V_0}{T_0}$ постоянную R и получим уравнение для 1 моля газа:

$$\frac{PV}{T} = R, \text{ или } pV = RT$$

Для n молей газа это уравнение приобретает следующий вид:

$$pV = nRT$$

Это уравнение получило название **уравнение Клапейрона–Менделеева**. Учитывая, что число молей газа n равно отношению массы газа в граммах к его молярной массе, т. е. $n = m/M$, уравнение Клапейрона–Менделеева часто применяют в виде:

$$p \cdot V = \left(\frac{m}{M} \right) RT.$$

Уравнение Клапейрона–Менделеева позволяет рассчитать молярную массу, а следовательно и молекулярную массу любого вещества, находящегося в газообразном состоянии:

$$M = \frac{mRT}{pV}.$$

Основные классы неорганических веществ

Молекулы, радикалы и ионы

Молекула – наименьшая частица вещества, определяющая его свойства, способная к самостоятельному существованию. Состоит из одинаковых или разных атомов.

Соединения, образованные одинаковыми атомами, называют **простыми** (He , O_2 , O_3 , H_2 , S_8), а образованные разными атомами – **сложными** (H_2O , H_2O_2 , NH_3 , CCl_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

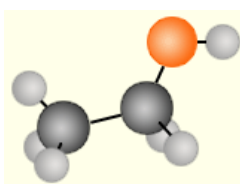
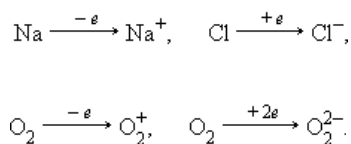


Рисунок 1.1.
Молекула воды.

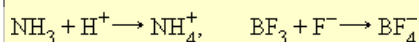
Рисунок 1.2.
Молекула этанола.

Атомы в молекуле удерживаются химическими связями, возникающими в результате обобществления или перераспределения внешних (валентных) электронов. Каждая обобществленная пара электронов изображается чертой, соединяющей связываемые атомы.

Ионы – заряженные одно- или многоатомные частицы, образующиеся в результате отрыва (присоединения) электрона (электронов) от атома или молекулы с образованием энергетически устойчивых электронных оболочек:



Образование сложных ионов возможно путем присоединения к нейтральным молекулам других ионов:



Образование поваренной соли NaCl из простых веществ сопровождается полным переходом электрона от натрия к хлору с образованием ионов Na^+ и Cl^- . В кристаллическом NaCl нет молекул. Кристалл поваренной соли состоит из катионов Na^+ и анионов Cl^- , которые образуют трехмерную решетку. Каждый из ионов занимает центр октаэдра, вершины которого заняты ионами противоположного знака.

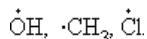
Способность атома присоединять или замещать определенное число других атомов называют **валентностью**. Мерой валентности считают число атомов водорода или кислорода, присоединенных к элементу (ЭH_n , ЭO_m), при условии, что водород одно-, а кислород двухвалентен.

Степень окисления – условный заряд атома элемента, полученный в предположении, что соединение состоит из ионов. Она может быть положительной, отрицательной, нулевой, дробной и обозначается арабской цифрой со знаком «+» или «-» в виде верхнего правого индекса символа элемента: Cl^{-1} , Cl^{+VII} , O^{-II} , H^{+I} , Mg^{+II} , N^{-III} , N^{+V} , Cr^{+VI} .

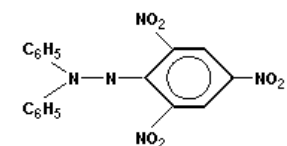
Для определения степени окисления (с. о.) элемента в соединении (ионе) пользуются следующими правилами:

1. В простых веществах (H_2 , S_8 , P_4) с. о. равна нулю.
2. Постоянную с. о. имеют щелочные (Э^{+I}) и щелочно-земельные (Э^{+II}) элементы, а также фтор F^{-1} .
3. Водород в большинстве соединений имеет с. о. H^{+I} (H_2O , CH_4 , HCl), в гидридах – H^{-I} (NaH , CaH_2); с. о. кислорода, как правило, равна $-II$ (O^{-II}), в пероксидах ($-\text{O}-\text{O}-$) – $-I$ (O^{-I}).
4. В бинарных соединениях металлов отрицательная с. о. приписывается элементу, расположенному справа ($\text{O}^{+II}\text{F}_2^{-II}$, $\text{I}^{+I}\text{Cl}^{-I}$, Cl_2^{-II}).
5. Алгебраическая сумма с. о. молекулы равна нулю, иона – его заряду.

Радикалы – частицы, образующиеся при разрыве химической связи, и (или) содержащие нескомпенсированную валентность:

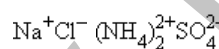


Особую группу составляют свободные радикалы (СР) – химические частицы, содержащие нескомпенсированную валентность (электрон), они могут быть нейтральными или заряженными (ион-радикалы):



дифенилпикрилгидролил (ДФПГ)

нейтральный СР (ДФПГ)



Формульная единица – электронейтральное образование немолекулярного строения (Fe_3N_2). Термин особенно применим к соединениям непостоянного состава.

Классификация атомно-молекулярных частиц и образований приведена на рис. 1.3.

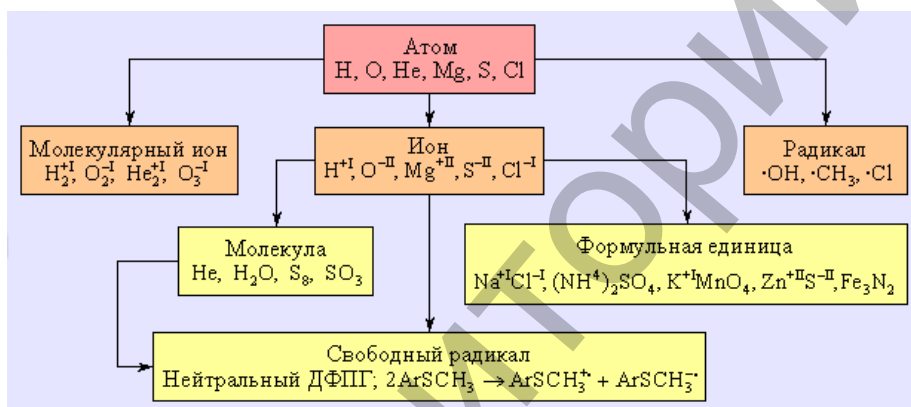


Рисунок 1.3.

Классификация атомно-молекулярных частиц и образований.

Электроотрицательность (ЭО) – способность атома оттягивать на себя электрон в химическом соединении.

В основу электроотрицательности положены следующие физические обоснования (шкалы):

Шкала **Полинга** базируется на энергии связи при образовании сложного вещества из простых.

Шкала **Малликена** – ЭО пропорциональна полуразности первого потенциала ионизации и средства к электрону $\text{ЭО} \sim 0,5 \cdot (I_1 + E_{\text{ср}})$.

Шкала Олреда–**Рохова** основана на электростатической силе, действующей на внешний электрон

$$\text{ЭО} = \frac{Z_{\text{эф}} \cdot e^2}{r^2},$$

где $Z_{\text{эф}}$ – эффективный заряд ядра атома, e – заряд электрона; r – ковалентный радиус.

Разность электроотрицательностей элементов в соединении пропорциональна ионности связи взаимодействующих атомов; нулевая разность соответствует образованию ковалентной связи.

Эмпирическая формула составляется из атомных символов элементов, записываемых в определенном порядке друг за другом с учетом числа атомов каждого элемента (показано нижним индексом при символах соответствующих атомов).

Молекулярная формула соответствует истинному молекулярному составу соединения: S_2Cl_2 , C_6H_6 , а не SCl , CH . При изменении состава молекулы в зависимости от температуры берут самую простую формулу: S , P , NO_2 вместо S_8 , P_4 , N_2O_4 .

В **структурной формуле** указываются последовательность соединения атомов в молекуле (плоская структурная формула) и пространственное расположение атомов в соединении (проекционная структурная формула).

Катион в формулах солей всегда ставится на первое место: $MgCl_2$, $KMnO_4$, $(NH_4)_2CO_3$.

Если соль содержит более одного катиона или более одного аниона, то в формуле они записываются в порядке роста электроотрицательности: $KCr(SO_4)_2$, $PtBr_2Cl_2$.

Кислоты рассматриваются как соли протона H^+ : HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 .

Основания – соединения, у которых анионом служит гидроксид-ион OH^- : KOH , $Al(OH)_3$.

На рис. 1.4. приведены важнейшие классы неорганических соединений.

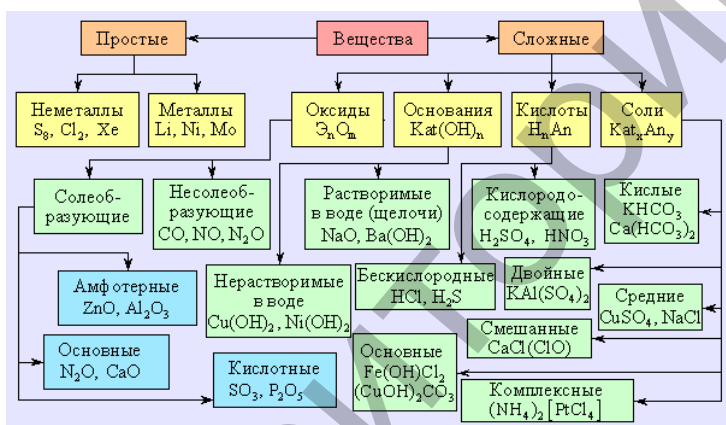


Рисунок 1.4.

Важнейшие классы неорганических соединений.

В настоящее время известно более 500 тысяч неорганических соединений. Для того чтобы легче ориентироваться в огромном многообразии химических веществ, все вещества разделены на отдельные классы, включающие соединения, сходные по строению и свойствам.

Первоначально все химические вещества делятся на простые и сложные.

Простые вещества подразделяются на металлы и неметаллы.

Помимо типичных металлов и неметаллов есть большая группа веществ, обладающая промежуточными свойствами, их называют металлоидами.

Сложные вещества подразделяются на четыре класса химических соединений: оксиды, основания, кислоты и соли. Эта классификация разработана выдающимися химиками XVIII–XIX веков Антуаном Лораном Лавуазье, Михаилом Васильевичем Ломоносовым, Йёнсом Якобом Берцелиусом, Джоном Дальтоном.



Как известно из школьного курса химии, все вещества, неорганические и органические, можно классифицировать, то есть выделить группы веществ, сходные либо по свойствам, либо по строению. Признак, по которому вещества делят на группы (классы) называется *классификационным* признаком. Так, основываясь на составе, можно разделить вещества на простые и сложные. Простые, в свою очередь, на металлы и неметаллы, а сложные - на оксиды, основания, кислоты, соли и др.

Возможна также классификация соединений по другим классификационным признакам.

Например, оксиды, на основании проявляемых ими кислотно-основных свойств, можно разделить на следующие классы:

основные оксиды CaO, MgO, Li₂O
 амфотерные оксиды Al₂O₃, ZnO, Cr₂O₃, PbO
 кислотные оксиды CO₂, SO₃, Mn₂O₇, P₂O₅
 несолетобразующие (индифферентные) CO, NO, N₂O, WO₂, TiO

На основании того же классификационного признака (кислотно-основных свойств) можно разделить и гидроксиды:

основания Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, LiOH, Cu(OH)₂
 амфотерные гидроксиды Al(OH)₃, Zn(OH)₂, Cr(OH)₃
 кислоты H₂SO₄, H₃PO₄, HMnO₄

Кроме того, те же оксиды можно классифицировать по их окислительно-восстановительным свойствам, агрегатному состоянию и т.д.

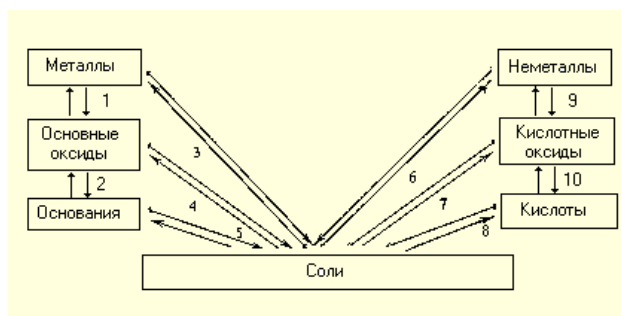


Рис 1.1. Связь между основными классами неорганических соединений

На схеме (рис. 1.1.) представлена связь между основными классами неорганических соединений. Данная схема позволяет предложить пути получения одних классов соединений из других и оценить возможность их взаимодействия друг с другом.

Из рис.1.1 видно, что получить из металла соль (например $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$) можно по схеме $1 \rightarrow 2 \rightarrow 5$ ($\text{Mg} \rightarrow \text{MgO} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$), или по схеме $1 \rightarrow 4$ ($\text{Mg} \rightarrow \text{MgO} \rightarrow \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$), или 3 ($\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$).

Получить из неметалла соль (например Na_2SO_3) можно по схеме $9 \rightarrow 10 \rightarrow 8$ ($\text{S} \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3$) или по пути $9 \rightarrow 7$ ($\text{S} \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3$) или 6 ($\text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3$).

Представленные на схеме переходы возможны не во всех случаях. Так, переход оксид \rightarrow гидроксид возможен только для щелочных, щелочноземельных, редкоземельных металлов и магния. Переход гидроксид \rightarrow оксид возможен для большинства металлов (за исключением щелочных). Для щелочноземельных металлов, например, кальция, осуществимы оба перехода.

Не всегда можно получить и кислоту (например, кремниевую) из соответствующего ей оксида (SiO_2).

Литература

- Ахметов Н. С. Общая неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 2001.
 Глинка Н. Л. Общая химия. – М.: Интеграл-Пресс, 2002.
 Коровин Н.В. Общая химия. – М.: Высшая школа, 2002.
 Кудрявцев А. А. Составление химических уравнений. – М.: Высшая школа, 1991.
 Суворов А. В., Никольский А. Б. Общая химия. – СПб: Хим-издат, 2000.
 Угай Я. А. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 2002.

Репозиторий ВГУ

Лекция №2

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

2.1. Строение атома

2.1.1. Ранние модели атома

Изучение прохождения электрического тока через различные среды (газы, растворы, расплавы), проводившееся в прошлом столетии, дало первые экспериментальные факты, натолкнувшие на мысль о сложном строении атома.

В 30-х годах XIX века английский физик Майкл Фарадей установил, что электрохимические процессы характеризуются определенными соотношениями, которые указывают на то, что электрические заряды, так же как и материя, имеют дискретный характер, и существует некий минимальный заряд.

Эксперименты с газоразрядными трубками, проведенные во второй половине прошлого века, с очевидностью показали, что в состав атомов должны входить отрицательно заряженные частицы, которые впоследствии были названы электронами. Эти опыты с разреженными газами имели достаточно простое оформление. В стеклянную трубку впаивали два электрода, затем трубку вакуумировали до давления примерно 10 мм рт. ст. (0,013 Па). На электроды подавали высокое напряжение (несколько киловольт) и по свечению стенок трубки и остаточных газов наблюдали поток частиц, которые перемещались от отрицательного электрода к положительному. Если на пути этого пучка устанавливали какое-либо препятствие, например, вертушку, то она начинала вращаться, указывая, что частицы имеют конечную массу. Если газоразрядную трубку помещали между пластинами плоского конденсатора, то поток частиц отклонялся к одной из них, а именно к той, которая заряжена положительно, что говорило об отрицательном заряде частиц.

В 1896 году Анри Беккерель, работая с соединениями урана, открыл явление радиоактивности – самопроизвольного распада атомов одного элемента и превращения их в атомы другого химического элемента. При этом было обнаружено, что такие превращения сопровождаются испусканием невидимых глазом излучений.

Несколько позже супруги Пьер Кюри и Мария Склодовская-Кюри обнаружили, что невидимое излучение испускают не только соединения урана, но и другие вещества. В результате кропотливой работы ими были открыты два новых химических элемента, которые были названы “радий” и “полоний”.

В 1899 г. Резерфорд обнаружил, что радиоактивные элементы испускают два вида излучений, которые он назвал α - и β -лучи. Позже было установлено, что радиоактивные вещества могут испускать три вида излучений: α , β и γ . α -излучение представляет собой поток ядер атомов гелия и, соответственно, α -частицы имеют массу 4 а. е. м. и электрический заряд +2, β -лучи – это поток электронов, а γ -лучи – электромагнитное излучение с очень короткой длиной волны.

Все эти экспериментальные факты говорили о том, что атом имеет сложное строение и в его состав должны входить электроны. А т. к. атом в целом является электронейтральной частицей, то отрицательный заряд электронов должен компенсироваться положительным зарядом.

Около 1900 г. Дж. Дж. Томсон предлагает первую модель атома, согласно которой положительный заряд равномерно заполняет весь объем атома, а отрицательный, представленный электронами, вкраплен в эту положительно заряженную сферу. Эта модель получила название «пудинг Томсона». Все полученные к тому времени экспериментальные данные модель объяснить не могла. Она в какой-то мере объясняла опыты Фарадея и эксперименты с газоразрядными трубками, но не могла ответить на самый главный вопрос: «как вообще может существовать такая система электрических зарядов?» Несмотря на это, ученые некоторое время пользовались этой моделью.

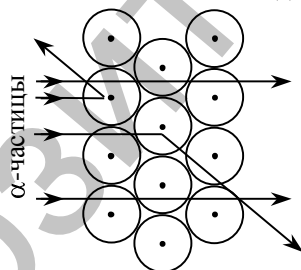


Рис. 1. Опыт по прохождению α -частиц через вещество.

В 1910 г. студенты Резерфорда Ханс Гейгер и Эрнест Марсден проводили эксперименты по бомбардировке α -частицами тонких металлических пластинок. Они обнаружили, что большинство α -частиц проходят через фольгу, не изменяя своей траектории. И это было неудивительно, если принять правильность модели атома Томсона.

Удивительным было как раз то, что некоторые частицы отклонялись от первоначальной траектории и к всеобщему удивлению примерно 1 из 20 000 α -

частиц отклонялась на угол близкий к 180° , т.е. отскакивала обратно (см. рис. 1).

Из результатов этого эксперимента можно было сделать следующие выводы:

- 1) в атоме есть некоторое «препятствие», которое было названо ядром;
- 2) ядро имеет положительный заряд (иначе положительно заряженные α -частицы не отражались бы назад);
- 3) ядро имеет очень маленькие размеры по сравнению с размерами самого атома (лишь незначительная часть α -частиц изменяла направление движения);
- 4) ядро имеет большую массу, по сравнению с массой α -частиц.

Эксперименты по рассеянию α -частиц позволили также оценить размеры ядер и атомов:

- ядра имеют диаметры порядка $10^{-15} - 10^{-14}$ м,
- атомы имеют диаметры порядка 10^{-10} м.

Для объяснения полученных результатов Резерфорд выдвинул идею планетарного строения атома. Он рассматривал атом как подобие Солнечной системы: в центре – ядро, содержащее основную массу и весь положительный заряд атома, а вокруг, по разным орбитам, вращаются электроны. Эта модель довольно хорошо объясняла накопившийся к тому времени экспериментальный материал, но страдала двумя недостатками:

1) В соответствии с уравнениями классической электродинамики заряженная частица, движущаяся с ускорением (а электрон в атоме движется с центростремительным ускорением), должна излучать энергию. При этом потеря энергии должна приводить к уменьшению радиуса орбиты и падению электрона на ядро.

2) Непрерывное изменение траектории электрона должно способствовать и непрерывному изменению частоты излучения и, следовательно, непрерывному спектру испускания. Но эксперименты показывали, что спектр испускания водорода, а также других атомов, находящихся в газообразном состоянии, состоит из нескольких полос, т.е. имеет дискретный характер.

Выход из создавшегося положения был найден в 1913 году датским физиком Нильсом Бором, который предложил свою теорию строения атома. При этом он не отбрасывал полностью прежние представления о планетарном строении атома, но для объяснения устойчивости такой системы сделал предположение, что законы классической физики не всегда применимы для описания таких систем, как атомы, и сформулировал два постулата.

Первый постулат Бора. Электроны могут вращаться вокруг ядра по строго определенным стационарным орбитам, при этом они не излучают и не поглощают энергию.

Второй постулат Бора. При переходе с одной орбиты на другую электрон поглощает или испускает квант энергии.

Бор предположил, что момент импульса для электрона в атоме может принимать дискретные значения, равные только целому числу квантов действия $\frac{h}{2\pi}$, что математически может быть записано так:

$$mvr = \frac{nh}{2\pi}, \quad (1)$$

где m – масса электрона, v – линейная скорость его вращения, r – радиус орбиты, n – главное квантовое число, принимающее целочисленные значения от 1 до бесконечности, а $h = 6,625 \cdot 10^{-34}$ Дж/с – постоянная Планка. Уравнение (7) представляет собой математическое выражение первого постулата Бора.

Энергия электрона на соответствующей орбите определяется выражением:

$$E = -\frac{2\pi^2 me^4}{n^2 h^2}. \quad (2)$$

В этом уравнении, все величины, кроме n , являются константами. Таким образом, энергия электрона в атоме определяется значением главного квантового числа. Для атома водорода при $n = 1$, $E = 2,176 \cdot 10^{-18}$ Дж, или 13,6 эВ (1 электронвольт – это энергия, которую приобретает электрон, проходя разность потенциалов в 1 вольт, и равна $1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж).

Используя приведенные выше уравнения, Бор рассчитал спектр излучения атома водорода.

В атоме водорода электрон имеет минимальную энергию на первой орбите. Такое состояние электрона называется основным, или не возбужденным. Если этому электрону сообщить достаточную энергию, то он может перейти на другую орбиту с большим радиусом, например на орбиту №2, 3 и т.д., в зависимости от сообщенной энергии. Такое состояние называется возбужденным, оно является неустойчивым. Электрон может находиться на этих орбитах непродолжительное время, а затем переходит на другую орбиту с меньшей энергией, в конечном итоге возвращаясь в основное

состояние. При этих переходах происходит испускание энергии в виде электромагнитного излучения.

В 1900 г. Планк предположил, что излучение и поглощение энергии может происходить только строго определенными порциями, названными им квантами. Частота излучения связана с энергией уравнением:

$$E = h\nu \quad \text{или} \quad E = \frac{hc}{\lambda}, \quad (3)$$

где c – скорость света в вакууме равная $3 \cdot 10^8$ м/с. Поэтому частота этого излучения зависит от разности между энергиями уровней (ΔE). В зависимости от длины волны λ это излучение может относиться к различным областям спектра: рентгеновской, ультрафиолетовой, видимой или инфракрасной. На рис.2 схематически показаны переходы электрона в возбужденном атоме водорода, которые вызывают излучение в различных областях спектра.

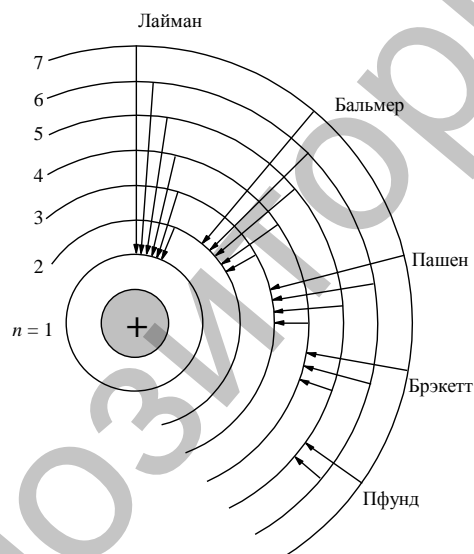


Рис. 2. Электронные переходы в атоме водорода, соответствующие разным сериям.

Расчеты Бора оказались в великолепном согласии с результатами, полученными экспериментально (см. табл. б).

Таблица 1

Длины волн спектральных линий в серии Бальмера (видимая область)

λ , нм (эксперимент)	λ , нм (расчетные)
656,466	656,47
486,271	486,28
434,171	434,17
410,291	410,293
397,12	397,123

При детальном изучении спектральных линий оказалось, что некоторые из них представляют собой не одну, а несколько близко расположенных линий. Это указывало на то, что существуют различные орбиты, на которых электроны имеют близкие значения энергий. Для объяснения этого факта Зоммерфельд предположил, что электроны могут вращаться не только по круговым, но и по эллиптическим орбитам.

Однако теория Бора не являлась универсальной. С ее позиций нельзя было описать поведение атома водорода в магнитном поле. Не удается также объяснить образование молекулы водорода, возникают непреодолимые трудности принципиального характера при описании многоэлектронных атомов. Боровская теория в химии практически не используется.

Указанные трудности можно преодолеть, если подходить к описанию строения атома с позиций более широкой теории – квантовой механики, рассматривающей поведение частиц в микромире. Законы, которые описывают явления, происходящие в микромире, существенно отличаются от законов, описывающих поведение макротел. Квантовое число n , которое было искусственно введено в теории Бора, оказывается с точки зрения квантовой теории неизбежным следствием более общих законов.

Двойственная природа микромира была впервые установлена для света. С одной стороны, для света характерны такие явления как интерференция и дифракция, которые могут быть объяснены только с позиций его волновой природы. С другой стороны, явление фотоэффекта с позиций этой теории описать невозможно. Это можно сделать, предположив для света корпускулярную (от лат. *corpusculum* – частица) природу. В 1905 г. Эйнштейн высказал мысль, согласно которой свет испускается в виде частиц, названных фотонами или квантами. Каждый фотон обладает энергией, определяемой уравнением (3).

Из корпускулярной природы света следовало, что фотоны должны обладать определенной массой. Масса покоя фотона равна нулю, а при

движении фотон приобретает динамическую массу. Для вычисления этой массы Эйнштейн предложил уравнение эквивалентности массы и энергии:

$$E = mc^2. \quad (4)$$

Объединяя уравнения (3) и (4) получим:

$$m = \frac{h}{\lambda c}; \quad p = mc = \frac{h}{\lambda}$$

или

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad (5)$$

где p – импульс фотона.

В 1924 г. французский физик де Бройль исходя из представления о двойственной природе микромира, предположил, что электрон имеет определенную длину волны, которая укладывается на орбите целое число раз. Это означает, что $2\pi r = n\lambda$.

Предположение де Бройля в 1927 году получило экспериментальное подтверждение. Американские физики Девисон и Джермер наблюдали дифракцию электронов на кристаллах хлорида натрия.

В теорию Бора принцип квантования был введен произвольно. В ней в основном использовались законы классической механики. Открытие волновых свойств электрона, фотоэффект, опыты с абсолютно черным телом привели к созданию нового раздела физики – квантовой механики. Большую роль в ее создании сыграли Э. Шредингер и В. Гейзенберг.

Квантовомеханическая модель атома не такая наглядная, как модель, предложенная Бором, а математический аппарат квантовой механики несравненно сложнее. Поэтому основные положения квантовомеханической модели строения атома будут рассмотрены чисто качественно, без использования математического аппарата. Многое из того, что будет изложено в следующем разделе, читателю придется принять «на веру», без доказательств. Квантовые числа будут просто введены для описания поведения электрона в атоме, в то время как они являются следствием решения уравнения Шредингера.

2.1.2. Квантовомеханическая модель строения атома

Гейзенберг указал на принципиальные различия в наблюдении за микро- и макрообъектами. Наблюдение за любым объектом, в принципе, сводится к двум случаям:

1) Объект сам подает какие-либо сигналы. Например, шум от работающего двигателя, тепловое излучение и т. п.

2) На наблюдаемый объект оказывается какое-то воздействие, например, облучение светом, радиоволнами и т. п., и регистрируется отраженный сигнал (как это широко используется в радиолокации, в эхолокации). Причем, чем сильнее воздействие на наблюдаемый объект, тем сильнее (при прочих равных условиях) отраженный сигнал и надежнее регистрация объекта.

Если ведется наблюдение за привычными для нас макрообъектами, то действие на них электромагнитного излучения (свет, радиоволны и т. д.) не изменяют ни их положения, ни их скорости. Совершенно иначе обстоит дело при наблюдении объектов микромира, например, электронов. При действии кванта света на электрон скорость последнего не остается без изменения. Поэтому, определив при действии фотона положение электрона в какой-то момент времени, мы не в состоянии в это же мгновение определить его скорость – она уже изменилась.

Гейзенберг предложил соотношение, которое получило название «соотношение неопределенностей»:

$$\Delta p \Delta x > \frac{h}{2\pi}, \quad (6)$$

где Δp – неопределенность в значении импульса частицы, а Δx – неопределенность в ее координатах. Из этого соотношения следует, что чем точнее определены координаты электрона, тем с меньшей точностью будет определен его импульс и наоборот. Иными словами, говорить о траектории электрона не имеет смысла, так как для описания последней необходимо точно знать и координаты электрона и его импульс в каждый момент времени (что было заложено в модель атома Бора). Соотношение неопределенностей показывает, что столь точное описание движения такой маленькой частицы, как электрон, невозможно, т. е. само понятие орбита (траектория) электрона оказывается несостоятельным. Необходим совершенно иной метод описания поведения электрона в атоме, который дает квантовая механика. В квантовой механике для описания поведения электрона исходными являются два положения:

1) движение электрона носит волновой характер;

2) наши знания о поведении электрона имеют вероятностный (или статистический) характер.

Некоторые разъяснения по первому положению были уже даны (п.2.1.1.). Прокомментируем второе положение. В соответствии с принципом неопределенности Гейзенберга никогда нельзя точно установить место нахождения частицы. Лучшее, что можно сделать в этом случае, это указать вероятность, с которой частица будет находиться в области пространства $\Delta V = \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z$.

В 1926 г. Шредингер предложил уравнение, в которое для описания поведения электрона в атоме была введена волновая функция. Уравнение имеет обманчиво простой вид:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (15)$$

где E – полная энергия частицы, Ψ – волновая функция, \hat{H} – оператор Гамильтона. Гамильтониан показывает, какие математические операции нужно произвести с волновой функцией, чтобы решить уравнение относительно энергии. Физический смысл волновой функции определить трудно, а вот квадрат модуля ее $|\Psi|^2$ определяет вероятность нахождения электрона в данной области пространства.

Уравнение Шредингера точно решается для водорода и водородоподобных атомов (т. е. для систем, состоящих из ядра и одного электрона). Из решения этого уравнения для атома водорода вытекало, что поведение электрона в атоме описывается четырьмя квантовыми числами.

1. Главное квантовое число n . Оно может принимать значения от 1 до бесконечности, которые определяют:

- номер энергетического уровня (в теории Бора – номер орбиты);
 - интервал энергий электронов, находящихся на этом уровне;
 - размеры орбиталей (в теории Бора – радиусы орбит);
 - число подуровней данного энергетического уровня (первый уровень состоит из одного подуровня, второй – из двух, третий – из трех и т. д.).
- д) в Периодической системе Д. И. Менделеева значению главного квантового числа соответствует номер периода.

Иногда пользуются буквенными обозначениями главного квантового числа, т. е. каждому численному значению n соответствует определенное буквенное обозначение:

Таблица 2

Буквенные обозначения главного квантового числа

Численные значения n	1	2	3	4	5
Буквенное обозначение	K	L	M	N	O

2. Орбитальное или азимутальное квантовое число ℓ . Орбитальное квантовое число определяет момент количества движения (момент импульса) электрона, точное значение его энергии и форму орбиталей.

Новое понятие «орбиталь» по звучанию напоминает слово «орбита», но имеет совершенно иной смысл. Орбиталь – это область пространства, в которой вероятность нахождения электрона имеет определенное значение (90 – 95 %). Иногда орбиталью называют граничную поверхность этой области, а на рисунках, как правило, изображают сечение этой области плоскостью, проходящей через начало координат и лежащей в плоскости рисунка. В начало координат помещают центр ядра атома. Понятие орбиталь, в отличие от орбиты, не подразумевает знания точных координат электрона. Орбитальное квантовое число зависит от главного квантового числа и принимает следующие значения:

$$\ell = 0, 1, \dots, (n - 1),$$

причем каждому значению главного квантового числа n соответствует n значений орбитального квантового числа ℓ . Например, если $n=1$, то ℓ принимает только одно значение ($\ell=0$) при $n=2$ величина ℓ принимает два значения: 0 и 1 и т.д. Каждому численному значению ℓ соответствует определенная геометрическая форма орбиталей и приписывается буквенное обозначение. Первые четыре буквенных обозначения имеют историческое происхождение и связаны с характером спектральных линий, соответствующих электронным переходам между этими подуровнями: s, p, d, f – первые буквы английских слов, использованных для названия спектральных линий *sharp* (резкий), *principal* (главный), *diffuse* (диффузный), *fundamental* (основной). Обозначения других подуровней идут в алфавитном порядке: g, h, \dots .

Таблица 3
Число подуровней, определяемых значением n

Значение n	1		2		3			4				5				
Значение ℓ	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3	0	1	2	3	4	
Буквенное обознач. ℓ	s	s	p	s	p	d	s	p	d	f	s	p	d	f	g	
Число подуровней	1		2		3			4				5				

Любой подуровень определяется двумя квантовыми числами – главным (при записи обычно указывают численное значение) и орбитальным (при записи обычно используют буквенное обозначение). Например, энергетический подуровень, для которого $n=2$ и $\ell=1$ следует записать так: $2p$ -подуровень. Все орбитали с одинаковыми значениями ℓ имеют одинаковую геометрическую форму и, в зависимости от значений главного квантового числа различаются размерами, т.е. являются подобными фигурами. Например, все орбитали, для которых $\ell=0$ (s -орбитали) имеют форму сферы, но различаются радиусами, в зависимости от значения главного квантового числа n . Чем больше значение n , тем больше размеры орбиталей, например, $1s$ -орбиталь имеет наименьшие размеры, радиус $2s$ -орбитали больше, $3s$ -еще больше.

3. Магнитное квантовое число m_ℓ . Вращение электрона вокруг ядра можно сравнить с движением тока по замкнутому контуру. При этом возникает магнитное поле, напряженность которого направлена перпендикулярно плоскости вращения электрона. Если атом находится во внешнем магнитном поле, то, согласно квантовомеханическим представлениям, его электроны должны расположиться так, чтобы проекции их магнитных моментов на направление этого поля были целочисленными (см. рис. 3). При этом они могут принимать как отрицательные, так и положительные значения, включая нулевое.

Численное значение проекции магнитного момента и является магнитным квантовым числом. Если значение орбитального квантового числа равно ℓ , то магнитное квантовое число будет принимать значения от $-\ell$ до $+\ell$, включая ноль. Общее количество значений будет равно $2\ell + 1$.

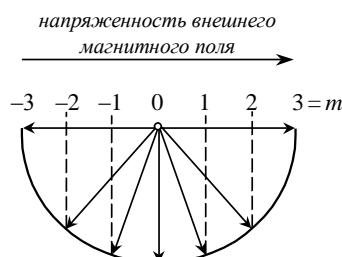


Рис. 3. Физический смысл магнитного квантового числа

Таким образом, магнитное квантовое число определяет расположение орбиталей в пространстве относительно выбранной системы координат. Общее число возможных значений m_l показывает, сколькими способами можно расположить орбитали данного подуровня в пространстве, т.е. общее число орбиталей на подуровне.

Таблица 4
Число орбиталей на подуровне

n	1	2	3	...
l	0	1	2	...
m_l	0	-1, 0, +1	-2, -1, 0, +1, +2	...
Число орбиталей на подуровне	1	3	5	...

Орбитальному квантовому числу $l=0$ соответствует единственное значение магнитного квантового числа $m_l=0$. Эти значения характеризуют все s -орбитали, которые имеют форму сферы. Т.к. в этом случае магнитное квантовое число принимает только одно значение, каждый s -подуровень состоит только из одной орбитали. Рассмотрим любой p -подуровень: при $l=1$ орбитали имеют форму гантелей (объемные «восьмерки»), магнитное квантовое число принимает следующие значения $m_l=-1, 0, +1$ (три значения), следовательно, p -подуровень состоит из трех орбиталей, и эти орбитали располагаются вдоль трех осей координат и, соответственно, обозначаются p_x, p_y, p_z . Для d -подуровня $l=2$, $m_l=-2, -1, 0, +1, +2$ (5 значений), и любой d -подуровень состоит из пяти орбиталей, которые определенным образом расположены в пространстве (см. рис. 6) и соответственно обозначаются $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{z^2}$ и $d_{x^2-y^2}$. Четыре из пяти d -орбиталей имеют форму четырехлепестковых розеток, каждая из которых образована двумя гантелями, пятая орбиталь представляет собой гантель с тором в экваториальной плоскости (d_{z^2} -орбиталь) и расположена вдоль оси z . «Лепестки» орбитали $d_{x^2-y^2}$ расположены вдоль осей x и y . Орбитали d_{xy}, d_{xz} и d_{yz} расположены между соответствующими осями.

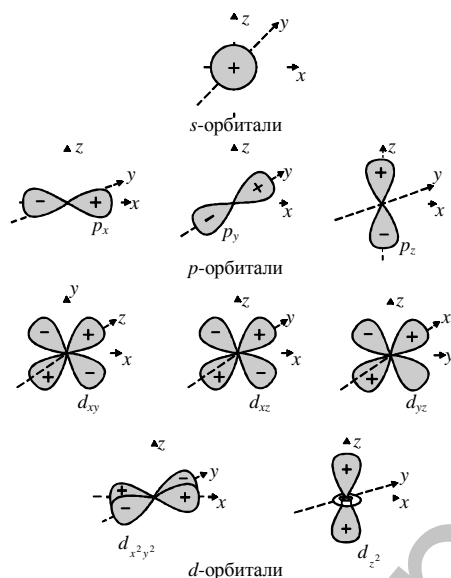


Рис. 4. Пространственные конфигурации s -, p - и d -орбиталей

Четвертый энергетический уровень состоит из четырех подуровней – s , p , d и f . Первые три из них аналогичны рассмотренным выше, а четвертый – f -подуровень состоит уже из семи орбиталей, пространственные конфигурации которых достаточно сложны, и рассматривать их мы не будем.

4. Спиновое квантовое число (спин электрона), m_s . В 1926 г. Уленбек и Голдсмит показали, что помимо орбитального движения электрон должен участвовать во вращении вокруг собственной оси, проходящей через центр. Поэтому электрон должен иметь собственный момент импульса, а так как он является заряженной частицей, то и магнитный момент. Это представление довольно примитивно, но используется для наглядности, поэтому мы будем им пользоваться. Возможны только два направления вращения электрона вокруг своей оси: по и против часовой стрелки. Следовательно, спиновое квантовое число принимает лишь два значения: $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$.

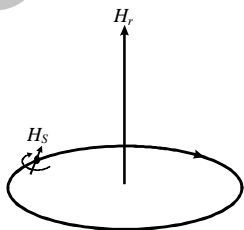


Рис. 5. Возникновение спина электрона (согласно Уленбеку и Голдсмиту)

Таким образом, состояние электрона в атоме определяется набором значений четырех квантовых чисел. Понятие «орбиталь» было дано выше (см. стр. 29).

Определим четче некоторые термины, которые использовались при разьяснении физического смысла квантовых чисел и будут использоваться в дальнейшем.

Группа орбиталей, имеющих одинаковое значение орбитального квантового числа, образует **энергетический подуровень**.

Совокупность всех орбиталей с одинаковым значением главного квантового числа, т.е. орбиталей с близкими значениями энергий, образует **энергетический уровень**.

Если при описании строения атома водорода не возникает особых проблем – всего один электрон, который в основном состоянии должен занимать орбиталь с минимальной энергией, то при описании строения многоэлектронных атомов необходимо учитывать взаимодействие электрона не только с ядром, но и с другими электронами. Отсюда возникает проблема последовательности заполнения электронами различных подуровней в атоме. Эта последовательность определяется тремя «правилами».

1. Принцип Паули. В одном атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором значений всех четырех квантовых чисел.

Это означает, что электроны должны отличаться значением хотя бы одного квантового числа. Первые три квантовых числа характеризуют орбиталь, на которой находится электрон. И если два электрона имеют одинаковый их набор, то это означает, что они находятся на одной и той же орбитали. В соответствии с принципом Паули они должны отличаться значением спина. Из этого следует, что на одной орбитали могут находиться только два электрона с противоположными по знаку значениями спина.

Для определения «емкости» энергетического уровня, т.е. максимального числа электронов, которые могут находиться на уровне с главным квантовым числом n , составим следующую таблицу:

Таблица 5

Максимальная электронная емкость первых трех энергетических уровней

n	ℓ	m_ℓ	s	число электронов на подуровне	
1	0(s)	0	$\pm \frac{1}{2}$	2	2
2	0(s)	0	$\pm \frac{1}{2}$	2	8
	1(p)	-1, 0, +1	$\pm \frac{1}{2}$	6	
3	0(s)	0	$\pm \frac{1}{2}$	2	18
	1(p)	-1, 0, +1	$\pm \frac{1}{2}$	6	
	2(d)	-2, -1, 0, +1, +2	$\pm \frac{1}{2}$	10	

Из таблицы видно, что число орбиталей на данном энергетическом уровне в зависимости от значения n образует арифметическую прогрессию, где первый член $a_1 = 1$, а последний – $a_n = 2\ell + 1$. Разность прогрессии равна 2, а число членов – n . Сумма S_n прогрессии в этом случае будет равна:

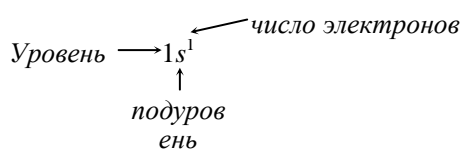
$$S_n = \frac{a_1 + a_n}{2} \cdot n = \frac{(1 + 2\ell + 1)n}{2} = (\ell + 1)n,$$

а с учетом $\ell = n - 1$

$$S_n = (n - 1 + 1)n = n^2.$$

Таким образом, общее число орбиталей на энергетическом уровне со значением главного квантового числа n равно n^2 . А так как на одной орбитали может находиться лишь два электрона, получаем, что максимальная электронная емкость энергетического уровня составляет $2n^2$.

Существует определенная форма записи состояния электрона в атоме. Например, для основного состояния атома водорода она выглядит так:



Это означает, что на первом энергетическом уровне на s -подуровне находится один электрон. Существует и другая форма записи распределения электронов по подуровням – с помощью квантовых ячеек. Орбиталь в этом случае принято условно обозначать квадратами, а электроны – стрелками \uparrow или \downarrow , в зависимости от знака спина. Тогда электронное строение атома водорода можно изобразить так:

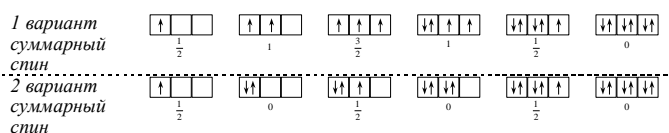


Электронное строение атома с большим числом электронов, например атома бора, можно записать следующими способами:



2. Правило Хунда. Это правило определяет последовательность заполнения орбиталей электронами в пределах одного подуровня.

Правило Хунда формулируется так: «В пределах одного подуровня электроны располагаются по орбиталям таким образом, чтобы их суммарный спин был максимальным, т. е. на подуровне должно быть максимальное число неспаренных электронов». Рассмотрим выполнение этого правила на примере заполнения p -подуровня.



В соответствии с правилом Хунда заполнение орбиталей происходит по первому варианту, т. е. сначала электроны занимают все свободные орбитали и только потом происходит их спаривание.

3. Принцип наименьшей энергии (правило Клечковского). Заполнение энергетических уровней в водородоподобных атомах (микросистема, состоящая из ядра и одного электрона) происходит в соответствие с монотонным ростом главного квантового числа n ($n = 1, 2, 3, \dots$ и т. д.). При каждом значении n заполнение подуровней должно осуществляться в порядке возрастания орбитального квантового числа ℓ , которое принимает значения от 0 до $(n - 1)$. И заполнение следующего энергетического уровня начинается только в том случае, когда предыдущий уровень заполнен полностью. Максимальное число электронов на энергетическом уровне определяется формулой $2n^2$ и, следовательно, максимальные числа электронов в периодах должны быть следующими:

Таблица 6

Предполагаемое число электронов в периодах

№ периода (n)	Максимальное число электронов
1	2
2	8
3	18
4	32
5	50

Реально же в Периодической системе наблюдается другая картина:

Таблица 7

Реальное число электронов в периодах

№ периода (n)	Максимальное число электронов
1	2
2	8
3	8
4	18
5	18
6	32
7	32

Как видно из этой таблицы, периоды располагаются парами, исключение составляет только первый период, содержащий всего два элемента, у которых заполняется первый энергетический уровень, состоящий из одного подуровня, и нет внутренних электронов, которые могли бы повлиять на строение внешнего уровня. В остальных же случаях наблюдается следующая картина: строение третьего периода подобно строению второго (и оба содержат по 8 элементов), строение пятого периода подобно строению четвертого (и в обоих по 18 элементов), – седьмого подобно строению шестого (по 32 элемента).

Значительно лучшее совпадение с действительностью дает распределение электронов по $(n + \ell)$ группам, предложенное В.М.Клечковским: «В атоме каждый электрон занимает тот подуровень, на котором его энергия будет минимальной».

Выше указывалось, что энергия электрона определяется не только значением главного квантового числа, но и значением орбитального, поэтому для того, чтобы определить, какой подуровень будет заполняться электронами в первую очередь, необходимо учитывать значения обоих квантовых чисел.

Для практического применения правило Клечковского можно сформулировать так:

а) «Заполнение подуровней электронами происходит в последовательности увеличения суммы соответствующих им значений главного и орбитального квантовых чисел».

б) «В случае одинаковых значений этой суммы для нескольких подуровней, заполняется сначала тот подуровень, для которого главное квантовое число имеет наименьшее значение».

Рассмотрим конкретное применение этого правила:

Таблица 8

Сумма значений главного и побочного квантового числа

n	1	2	3	4	5	6
ℓ	0	0 1	0 1 2	0 1 2 3	0 1 2 3 4	0 1 2 3 4 5
$n + \ell$	1	2 3	3 4 5	4 5 6 7	5 6 7 8 9	6 7 8 9 10 11

Для первых двух значений сумм $(n + \ell)$, равных соответственно 1 и 2, нет альтернативных вариантов, и заполнение подуровней происходит в следующей последовательности: $1s$ и затем $2s$. Начиная со значения суммы, равной 3, возникают два варианта: заполнять $2p$ -подуровень или $3s$ -подуровень. В соответствии с правилом Клечковского, выбираем тот подуровень, для которого n имеет меньшее значение, т. е. $2p$ -подуровень. Затем заполняется $3s$ -подуровень. Далее значение $n + \ell = 4$. Таких значений опять два: для $3p$ -подуровня и для $4s$ -подуровня (случай, аналогичный предыдущему). Сначала будет заполняться $3p$ -, а затем $4s$ -подуровень. $3d$ -подуровень остается свободным, так как сумма $n + \ell$ для него больше, чем для $4s$.

Применяя правило Клечковского, получим следующую последовательность заполнения энергетических подуровней:

$1s \ 2s \ 2p \ 3s \ 3p \ 4s \ 3d \ 4p \ 5s \ 4d \ 5p \ 4f \ 5d \ 6p$.

Но такое заполнение происходит до определенного момента. Если рассмотреть изменение энергии подуровней с увеличением заряда ядра атома,

то можно увидеть, что энергия всех подуровней снижается. Но скорость понижения энергии у разных подуровней не одинакова. Поэтому, если до кальция $3d$ -подуровень был по энергии выше $4s$, то начиная со скандия и последующих элементов, его энергия резко снижается, о чем говорит, например, электронное строение иона Fe^{2+} ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$). Из приведенного электронного строения иона видно, что два валентных электрона железа ушли с менее энергетически выгодного $4s$ -подуровня. Аналогичная инверсия энергий наблюдается у $5s$ - и $4f$ -, а также у $6s$ - и $5f$ -подуровней.

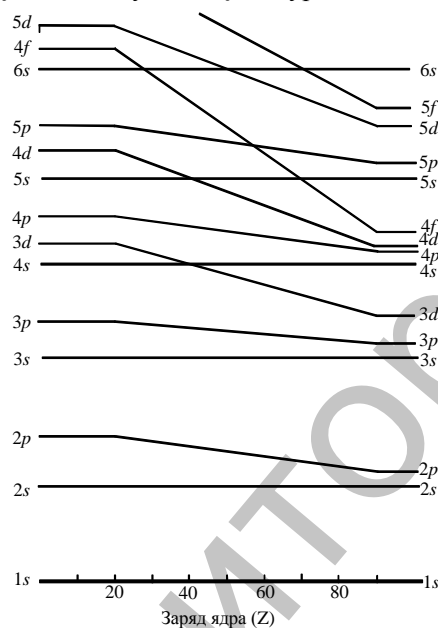


Рис. 6. Схема изменения энергии подуровней с ростом заряда ядра.

В дальнейшем было установлено, что полностью и наполовину заполненные подуровни обладают повышенной устойчивостью. Так, для d -подуровня устойчивыми электронными конфигурациями являются d^{10} и d^5 , а для f -подуровня – соответственно f^{14} и f^7 . Этим объясняются аномалии в строении внешних энергетических уровней некоторых элементов, например, у хрома валентные электроны должны были располагаться $3d^4 4s^2$, а реально – $3d^5 4s^1$, у меди должно быть $3d^9 4s^2$, а на самом деле $3d^{10} 4s^1$. Аналогичные переходы электронов с s -подуровня на d -подуровень наблюдаются у молибдена, серебра, золота, а также и у f -элементов.

Есть также и некоторые другие аномалии в строении внешних энергетических уровней, в основном у актиноидов, которые здесь рассматриваться не будут.

2.2. Периодическая система и закон Д.И. Менделеева

2.2.1. Периодический закон Д. И. Менделеева

По мере накопления сведений о свойствах химических элементов возникла настоятельная необходимость их классификации. Ко времени открытия Д. И. Менделеевым периодического закона было известно уже более 60 элементов. Многие химики пытались разрабатывать систематику элементов. Этим занимались А. Э. Б. Шанкуртуа во Франции, Л. Ю. Мейер и И. В. Деберейнер в Германии, Дж. А. К. Ньюлендс в Англии и др. Так, Ньюлендс, размещая элементы в порядке возрастания их атомных масс, заметил, что химические свойства восьмого элемента подобны свойствам первого. Этой закономерности он дал название *закон октав*. Деберейнер составлял триады из сходных по химическим свойствам элементов и указывал, что в триадах атомная масса среднего элемента приблизительно равна среднему арифметическому атомных масс двух крайних элементов. Шанкуртуа разместил элементы в порядке возрастания их атомных масс по винтовой линии, описанной вокруг цилиндра. Сходные элементы при этом располагались друг под другом. Мейер, разместив элементы в порядке увеличения их атомных масс, получил шесть групп подобных элементов. Однако никто из названных исследователей не сумел за этими отдельными аналогиями увидеть один из основных законов химии. Задача была решена в 1869 г. великим русским учёным Дмитрием Ивановичем Менделеевым. Открытый им **периодический закон** и созданная на его основе **периодическая система элементов** стали фундаментом современной химии.

Изучая свойства химических элементов, Д. И. Менделеев пришёл к выводу, что многие свойства определяются атомной массой элементов. Поэтому в основу систематики элементов он положил атомную массу как "точное, измеримое и никакому сомнению не подлежащее" свойство. По мнению Менделеева, "масса вещества есть именно свойство его, от которого должны находиться в зависимости все остальные свойства. Поэтому ближе или естественнее всего искать зависимость между свойствами и сходствами элементов, с одной стороны, и атомными весами их, с другой стороны".

Менделеев разместил все известные в то время элементы в порядке возрастания их атомных масс и обнаружил, что в полученном ряду наблюдается периодичность изменения свойств элементов. Например, в ряду от Li к F по мере увеличения атомной массы наблюдалось закономерное изменение химических свойств элементов и их соединений. Литий является типичным металлом, у следующего за ним элемента — бериллия — металлические свойства

выражены уже значительно слабее. По величине атомной массы за бериллием идёт бор — элемент с неметаллическими свойствами. В ряду элементов от углерода до фтора происходит усиление неметаллических свойств, и фтор уже выступает как типичный неметалл. Следующий за фтором элемент — натрий — резко отличается по свойствам от фтора, но проявляет большое сходство с литием. При переходе от натрия к хлору вновь наблюдается постепенное ослабление металлических и нарастание неметаллических свойств. Периодически повторяются не только химические свойства элементов, но и формулы их соединений. Например, литий образует с кислородом соединение состава Li_2O ; аналогичную формулу имеет соединение натрия с кислородом — Na_2O . Д. И. Менделеев сформулировал открытый им закон так:

свойства простых тел, а также формулы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от величин атомных весов элементов.

Первый вариант периодической системы элементов Менделеев опубликовал в 1869 г. Все элементы он разместил в порядке увеличения их атомных масс, однако с таким расчётом, чтобы подобные по свойствам элементы оказались друг над другом. Сходные элементы, вошедшие в один вертикальный ряд, Менделеев объединил в группы. Последовательность элементов, в пределах которой закономерно изменяются свойства элементов от типичного металла до типичного неметалла, была названа периодом.

При составлении периодической системы Менделеев, беря за основу атомные массы элементов, не оставлял без внимания и их химические свойства. Так, в некоторых случаях в таблице нарушен принцип расположения элементов по возрастанию их атомных масс. Например, теллур, атомная масса которого больше атомной массы иода, стоит перед иодом. В противном случае иод находился бы в одной группе с серой, а не с хлором, с которым он проявляет большое сходство. Так же поступил учёный с парой элементов калий — аргон. Атомная масса калия меньше атомной массы аргона, однако в таблице калий был помещён после аргона и оказался в одной группе с другими щелочными металлами.

При составлении периодической системы Д. И. Менделееву пришлось преодолеть немало трудностей, связанных с тем, что одни элементы в то время ещё не были открыты, свойства других были мало изучены, атомные массы третьих были определены неправильно. Учёный глубоко верил в правильность открытого им закона, был твёрдо убеждён в том, что периодический закон отражает объективную реальность. На основании периодической системы он

исправил атомные массы ряда элементов, предсказал существование в природе нескольких ещё не открытых элементов и даже описал свойства этих элементов и их соединений. Эти элементы были открыты в течение последующих пятнадцати лет: в 1875 г. П. Э. Лекок де Буабодран открыл элемент номер 31, назвав его галлием; в 1879 г. Л. Ф. Нильсон открыл элемент номер 21 и назвал его скандием; в 1886 году К. А. Винклер открыл элемент 32, который был назван германием.

Менделеев предсказал физические и химические свойства этих трёх элементов на основании свойств окружающих их в таблице элементов. Например, атомную массу и плотность элемента номер 21 он рассчитал как среднее арифметическое атомных масс и плотностей бора, иттрия, кальция и титана.

Ниже в качестве примера приведены свойства элемента с порядковым номером 32 — германия, которые были предсказаны Менделеевым и впоследствии экспериментально подтверждены Винклером.

<i>Свойства элемента № 32, установленные</i>	<i>Свойства</i>	<i>германия,</i>
<i>предсказанные Менделеевым в 1871 г.:</i>	<i>опытным путём в 1886 г.:</i>	
атомная масса — 72;	атомная масса — 72,6;	
серый тугоплавкий металл;	серый тугоплавкий металл;	
плотность — 5,5 г/см ³ ;	плотность — 5,35 г/см ³ ;	
должен получаться восстановлением	получается	восстановлением
оксида		
оксида водородом;	водородом;	
формула оксида — ЭО ₂ ;	формула оксида — GeO ₂ ;	
плотность оксида — 4,7 г/см ³ ;	плотность оксида — 4,7 г/см ³ ;	
хлорид ЭСl ₄ — жидкость;	хлорид GeCl ₄ — жидкость;	
плотность ЭСl ₄ — 1,9 г/см ³ ;	плотность GeCl ₄ — 1,887 г/см ³ ;	
температура кипения ЭСl ₄ — 90 °С.	температура кипения GeCl ₄ —	
90 °С.		

Открытие предвиденных Менделеевым элементов и блестящее совпадение предсказанных им свойств с установленными опытным путём привело к всеобщему признанию периодического закона.

Следует отметить, что Менделеев сомневался в возможности резкого перехода от таких активных неметаллов, какими являются галогены, к щелочным металлам. Он полагал, что этот переход должен быть более плавным. Вскоре это научное предвидение оправдалось: были открыты инертные газы. В периодической системе не было свободных мест для этих элементов, и они были выделены в самостоятельную группу. С целью подчеркнуть большую химическую инертность этих элементов группа была названа нулевой.

В настоящее время известно много вариантов периодической системы элементов, однако наиболее удобной остаётся таблица, предложенная Д. И. Менделеевым. В первоначальный вариант таблицы позже были внесены некоторые дополнения. Часть из них была сделана самим учёным.

К настоящему времени получен ряд соединений тяжёлых благородных газов, в которых степень окисления составляет +6 и +8 (XeF_6 , XeO_3 , XeO_4 и др.). В связи с этим инертные газы включены в восьмую группу периодической системы, в которой они составляют главную подгруппу.

2.2.2. Периодическая система элементов Д. И. Менделеева

Современная периодическая система элементов имеет семь периодов, из которых I, II и III называются *малыми периодами*, а IV, V, VI и VII — *большими периодами*. I, II и III периоды содержат по одному ряду элементов, IV, V и VI — по два ряда, VII период незаконченный. Все периоды, за исключением I, содержащего лишь два элемента, начинаются щелочным металлом и заканчиваются благородным газом.

В больших периодах изменение свойств при переходе от активного металла к благородному газу происходит более плавно, чем в малых периодах. Большие периоды состоят из *чётных* и *нечётных* рядов. В этих периодах наблюдается двойная периодичность: помимо характерного для всех периодов изменения свойств от щелочного металла до благородного газа наблюдается также изменение свойств в пределах чётного ряда и отдельно — в пределах нечётного ряда. Например, в чётном ряду IV периода валентность изменяется от 1 у калия до 7 у марганца; после триады железо – кобальт – никель происходит такое же изменение валентности в нечётном ряду: от 1 у меди до 7 у брома. Подобная двойная периодичность наблюдается и в других больших периодах.

У элементов чётных рядов преобладают металлические свойства, и их ослабление справа налево замедленно. В нечётных рядах происходит заметное ослабление металлических свойств и усиление неметаллических.

Особое положение в периодической системе занимают элемент номер 57 — лантан — и следующие за ним 14 элементов, объединённых под названием лантаноиды. Эти элементы по химическим свойствам похожи на лантан и очень сходны между собой. Поэтому в периодической системе лантану и лантаноидам отведена одна клетка. Аналогичным образом в одну клетку VII периода помещены элемент номер 89 — актиний — и следующие за ним 14 элементов — так называемые актиноиды. Элементы II и III периодов Менделеев назвал *типическими*. Подгруппы, содержащие типические элементы, называются *главными*. Элементы чётных рядов (для I и II групп — нечётных) составляют *побочные подгруппы*.

Элементы главных подгрупп по химическим свойствам значительно отличаются от элементов побочных подгрупп. Особенно наглядно это различие в VII и VIII группах периодической системы элементов. Например, главную подгруппу в VIII группе составляют благородные газы He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, а побочная подгруппа представлена триадами элементов: Fe, Co, Ni — в IV периоде, Ru, Rh, Pd — в V периоде, Os, Ir, Pt — в VI периоде. В отличие от благородных газов названные элементы имеют ярко выраженные металлические свойства.

Номер группы, как правило, показывает высшую валентность элемента по кислороду. Ряд исключений существует для элементов подгруппы меди, VII и VIII групп. Так, медь, серебро и золото образуют соединения, в которых валентность этих элементов достигает 3. Элемент VII группы — фтор — имеет только валентность 1, а высшая валентность других элементов по кислороду равна 7. В VIII группе валентность 8 проявляют только осмий, рутений и ксенон.

Элементы главных подгрупп характеризуются также валентностью по водороду. Летучие водородные соединения образуют элементы IV, V, VI и VII групп. Валентность по водороду при переходе от элементов IV группы к элементам VII группы уменьшается от 4 до 1. Напротив, валентность этих элементов по кислороду в том же направлении возрастает от 4 до 7.

2.3. Химическая связь

2.3.1. Причины образования химической связи

Почему достаточно устойчивые и стабильные нейтральные атомы стремятся образовать более сложные системы — молекулы? Как это происходит? Каков механизм образования химической связи?

На первый вопрос можно ответить, сравнив энергию двух модельных систем: системы двух изолированных атомов и системы, в которой эти два атома связаны химической связью.

Представим себе, что два атома водорода сближаются друг с другом из бесконечности (рис. 2.3.). На бесконечно большом расстоянии взаимодействия

между атомами нет. Как только атомы входят в "зону действия" друг друга, между ними начинают действовать электростатические силы двух типов:

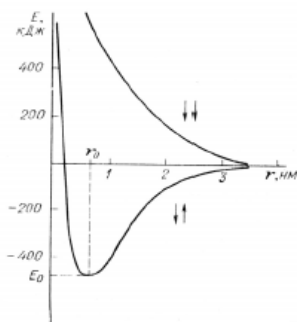


Рис. 2.3. Кривая потенциальной энергии для молекулы водорода (кривая Морзе)

силы притяжения (между ядром первого атома и электроном второго, ядром второго атома и электроном первого) и силы отталкивания (между ядром первого атома и ядром второго, между электроном первого атома и электроном второго). Соотношение между этими силами есть функция межъядерного расстояния: преобладание сил притяжения приводит к тому, что общая энергия системы начинает снижаться и достигает минимального значения при расстоянии r_0 , а на расстояниях $< r_0$ резко возрастают силы отталкивания, и энергия системы бесконечно возрастает. Состояние рассматриваемой системы, отвечающее межъядерному расстоянию r_0 , наиболее энергетически выгодно (потенциальная энергия двух взаимодействующих атомов минимальна). Именно в этом состоянии осуществляется оптимальное соотношение между силами притяжения и отталкивания и образуется химическая связь. Расстояние r_0 является межъядерным расстоянием в молекуле, его называют длиной связи.

Квантово-механический анализ процесса сближения двух нейтральных атомов вносит в этот вывод некоторые дополнения: химическая связь между атомами образуется только в том случае, если спины электронов антипараллельны ($\uparrow\downarrow$). В случае параллельных спинов ($\uparrow\uparrow$) энергия системы монотонно возрастает, причем ее значения превосходят сумму энергий изолированных атомов при любых расстояниях между ними, и образования химической связи не происходит.

Итак, образование химической связи – процесс энергетически выгодный: его сопровождает выделение энергии. Энергию, которая выделяется при образовании химической связи между атомами, называют *энергией связи*. Величину этой энергии относят к одному моль связей и выражают в кДж/моль. Чтобы получить значение энергии одной связи, необходимо разделить мольную энергию на $6.023 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

Энергия химической связи является мерой ее прочности, поскольку именно столько энергии нужно затратить на разрыв этой связи (разделение атомов и удаление их на расстояние, на котором они не взаимодействуют друг с другом). Энергию связи определяют экспериментальным путем.

2.3.2. Механизм образования химической связи

Если энергетический аспект процесса образования химической связи является общим для различных ее видов, то механизм образования связи различается в зависимости от ее природы и характера.

В общем случае основной вклад во взаимодействие между атомами вносят электростатические силы притяжения между положительно заряженными ядрами и отрицательно заряженными электронами. Отсюда понятно, что первостепенное значение в процессе образования химической связи имеют электронные конфигурации взаимодействующих атомов.

Валентность элемента количественно характеризует возможности его атомов взаимодействовать с другими атомами. Термин “валентность” происходит от латинского “*valentia*” – “сила”. В 1852 г. Эдуард Франкланд выдвинул теорию, которая позднее стала известна как теория валентности. Согласно представлениям Э. Франкланда, каждый атом характеризуется определенной “способностью к насыщению”. Так, атом водорода соединяется только с одним атомом другого элемента, а атом кислорода – не менее, чем с двумя такими атомами. Поэтому водород одновалентен, а кислород характеризуется валентностью, равной двум.

Современные представления о природе химической связи базируются на электронной теории валентности, предложенной независимо Джильбертом Ньютоном Льюисом и Вальтером Косселем в 1916. С развитием квантовой механики возникла спиновая теория валентности. Обе теории рассмотрены ниже.

3.4. Ковалентная связь

Одной из наиболее ранних теорий, объясняющих, как атомы образуют молекулы, была теория Джильберта Ньютона Льюиса (1916 г.). Автор исходил из следующих соображений:

- в процессе образования химической связи каждый атом стремится достроить свою электронную оболочку до наиболее выгодной восьми-электронной оболочки соответствующего благородного газа - правило октета (исключение составляет атом водорода, для которого подобным "идеалом" является двухэлектронная структура гелия);

- в процессе взаимодействия между атомами происходит обобщение их валентных электронов (при условии равенства "вкладов") и образова-

ние общих (т.е. принадлежащих в равной степени обоим атомам) электронных пар;

- число общих электронных пар, образовавшихся между двумя атомами, определяет кратность химической связи (одна пара – одинарная или ординарная, что означает "простая", две пары – двойная, три пары – тройная).

Химическая связь, образующаяся в результате обобщения атомами их валентных электронов, получила название ковалентной.

Процесс образования ковалентной связи можно наглядно отобразить с помощью так называемой электронной схемой молекулы, в которой электрон

изображают точкой.

Составим в качестве примеров электронные схемы некоторых ковалентных молекул.

Молекула брома двухатомна: Br₂. Элемент бром является представителем VII группы периодической системы Д. И. Менделеева, следовательно, число

валентных электронов в его атоме – семь. До октета недостает всего одного

электрона, что и является причиной образования между атомами брома только

одной общей электронной пары (каждый атом предоставляет по одному ва-

лентному электрону), а, следовательно, одинарной ковалентной связи:

...

:Br : Br: или Br – Br

... ..

Молекула азота, как и молекула брома, двухатомна: N₂. Однако в этом случае кратность связи между атомами иная. Элемент азот – представитель

V

группы периодической системы Д. И. Менделеева, а потому его атом является

обладателем пяти валентных электронов. В этом случае до октета не достает

трех электронов, что побуждает атомы предоставить в общее владение по три

своих валентных электрона и образовать тройную ковалентную связь:

: N :: N : или N ≡ N

93

Наконец, примером двойной ковалентной связи может служить молекула диоксида углерода CO₂. В этом случае во взаимодействие вступают атом угле-

рода и два атома кислорода. Положение элементов в периодической системе Д.

И. Менделеева: углерод находится в IV группе, кислород – в VI группе. Необ-

ходимость достроить электронную оболочку до октета требует два дополни-

тельных электрона для атома кислорода и четыре дополнительных электрона

для атома углерода. Обобщение электронов происходит согласно схеме:

... ..

: O :: C :: O : или O = C = O

Кроме кратности ковалентную связь можно охарактеризовать такими свойствами как насыщенность, полярность и направленность. Теория Льюиса в

состоянии объяснить только два первых.

Под насыщенностью ковалентной связи имеют в виду способность атомов образовывать ограниченное число ковалентных связей. Иными словами,

число образуемых атомом ковалентных связей (ковалентность), имеет опре-

деленные ограничения, связанные с особенностями электронной структуры

этого атома.

Полярность ковалентной связи предполагает смещение общей электронной пары в направлении более электроотрицательного атома. Это приводит

к возникновению положительного и отрицательного полюсов (отсюда и назва-

ние). Атом с большей электроотрицательностью приобретает некоторый дроб-

ный (< 1) отрицательный заряд $-\delta$, т.к. электронная пара смещена в большей

степени в его направлении, но полного перехода электрона (ему бы соответст-

вовал полноценный заряд -1) не происходит. Атом с меньшей электроотрица-

тельностью, напротив, приобретает частичный положительный заряд $+\delta$.

На со-

временном языке то же самое можно сформулировать так: различия в электро-

отрицательностях взаимодействующих атомов вызывает смещение электрон-

ной плотности, приводящее к нарушению симметрии в ее распределении между

атомами.

94

Например, в молекуле бромоводорода HBr электронная плотность смещается в направлении более электроотрицательного брома. Связь $\text{H} - \text{Br}$

полярна, атом водорода поляризован положительно, атом брома – отрицательно.

Очевидно, степень полярности одинарной ковалентной связи определяется величиной разности электроотрицательностей тех атомов,

которые

ее образуют (для кратных связей такой прогноз не всегда однозначен).

Если эта

разность невелика, связь является малополярной. И обратно: с увеличением

различий в электроотрицательности полярность связи возрастает.

Если разность электроотрицательностей равна нулю (чаще всего это происходит в том случае, когда во взаимодействие вступают атомы одного и того

же элемента), образующаяся химическая связь называется неполярной ковалентной связью. Примерами могут служить двухатомные гомоядерные молекулы: H_2 , Cl_2 , Br_2 , O_2 , N_2 и т.п.

Напротив, если разность электроотрицательностей крайне велика (например, во взаимодействие вступают атом элемента с ярко выраженными металл-

ческими свойствами и атом типичного неметалла), то разделение зарядов приобретает предельный характер: атом металла, теряя электроны,

превращается в положительно заряженный ион, а атом неметалла, приобретая дополнительные электроны, переходит в состояние отрицательно заряженного иона.

Электростатическое притяжение между разноименно заряженными ионами называют ионной связью.

К числу ионных соединений относятся, например, галогениды типичных металлов, в частности: KI , $NaCl$, BaS , $CaBr_2$ и т.п.

Термин "молекула" теряет для ионных соединений свой смысл по крайней мере для обычных условий, в которых каждый ионный кристалл можно

представить как бесконечное чередование положительно и отрицательно заряженных ионов.

Число ионов противоположного знака, окружающих данный ион, называют координационным числом. Его величина зависит от

геометрических размеров ионов и удовлетворяет оптимальному соотношению сил

тяжения между разноименными ионами и сил отталкивания между одноименными ионами.

Например, в кристалле поваренной соли каждый катион натрия окружен шестью анионами хлора, а в окружении каждого аниона хлора находятся шесть катионов натрия. В особых условиях в газовой фазе удалось экспериментально получить ионную молекулу NaCl , что относится к разряду своеобразной химической экзотики.

Ионная связь не обладает свойством направленности в пространстве, т.к. электростатические поля, образуемые ионами сферически симметричны, т.е.

распространяются равномерно по всем направлениям в пространстве.

Полярность ковалентной связи выражается количественно в виде значений электрического момента диполя (μ).

В общем смысле диполь - это система из двух противоположных, но равных по абсолютной величине электрических зарядов, находящихся на некотором расстоянии друг от друга. Момент диполя – произведение величины заряда

на это расстояние (единицы измерения – кулон*метр). Чем больше полярность

ковалентной связи, тем больше и величина μ . Очевидно, электрический момент

диполя неполярной ковалентной связи равен нулю.

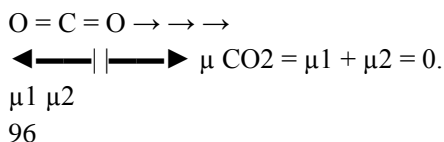
Понятие электрического момента диполя применимо и к молекуле в целом. В этом случае под этим термином понимают результат векторного сложения

величин μ для всех химических связей в данной молекуле. Геометрия молекулы

играет при этом первостепенное значение.

Так, электрический момент диполя молекулы диоксида углерода равен нулю, несмотря на высокую полярность связей $\text{C} = \text{O}$. Причина этого явления

заключается в линейной форме рассматриваемой молекулы:



Неполярный ковалентный и ионный типы химической связи являются двумя предельными вариантами полярной ковалентной связи. Можно говорить

о своеобразной шкале, в которой минимум отвечает неполярной ковалентной

связи, максимум – ионной связи, а промежуточное положение занимает поляр-

ная ковалентная связь. В зависимости от положения на этой подвижной шкале

(определяемого природой данного химического соединения) можно говорить о

степени полярности (степени ионности) полярной ковалентной связи или о час-

тично ковалентном характере ионной связи – степени ее ковалентности.

Следу-

ет отметить, что чисто ионная связь, также как и чисто ковалентная связи яв-

ляются весьма идеализированными моделями. Можно лишь утверждать о преи-

мущественно ионном или преимущественно ковалентном характере химических связей. Даже в галогенидах щелочных металлов эффективные заряды

ионов меньше единицы (например, +0.83 у катиона натрия и -0.83 у аниона хлора в хлориде натрия).

Соединения элементов, расположенных в противоположных концах периодической системы Д. И. Менделеева, имеют преимущественно ионную при-

роду. По мере сближения элементов по горизонтали (в пределах периода) ион-

ный характер химической связи уменьшается, а ковалентный – возрастает.

Предел такого сближения – связь между атомами одного и того же элемента.

Иллюстрацией указанной закономерности могут быть, например, хлориды элементов третьего периода периодической системы. Полярность химической связи в этих соединениях уменьшается слева направо: от преимущественно ионного хлорида натрия к неполярной ковалентной связи в двухатомной молекуле хлора, между которыми располагаются прочие хлориды с широким диапазоном степени полярности химической связи.

97

3.5. Донорно-акцепторная связь

Рассмотренный в рамках модели Льюиса механизм образования ковалентной связи не является единственно возможным.

В ряде случаев электронные вклады участников процесса могут быть неравными: одна из взаимодействующих частиц (атом, ион или молекула) постав-
ляет сразу два электрона – готовую электронную пару – в общее владение с

партнером по взаимодействию (атомом, ионом или молекулой), а вторая части-
ца не вносит электронов вообще. Частицы первого типа называются донорами

электронной пары, частицы второго – акцепторами электронной пары.

В результате такого, называемого донорно-акцепторным, взаимодействия образуется обычная ковалентная связь, поэтому правильнее говорить не "до-
норно-акцепторная связь", а "ковалентная связь, образованная по донорно-акцепторному механизму". Различия между двумя механизмами образования

ковалентной связи можно пояснить схемой:

обменный механизм: $A \cdot + \cdot B \rightarrow A : B$

донорно-акцепторный

механизм: $A : + B \rightarrow A : B$

донор акцептор

Характерный признак донорных свойств частиц – наличие у них элек-

тронных пар. Высокими донорными свойствами отличаются анионы галогенов

(F-, Cl-, Br-, I-, At-), характеризующиеся восьмиэлектронной оболочкой – элек-

тронным октетом, цианид-анион CN-, гидроксид-анион OH-, многие другие

анионы. Из нейтральных молекул значительными донорными свойствами обла-

дают молекулы воды и аммиака. В молекуле H₂O на атоме кислорода имеются

две электронные пары, не занятые в образовании собственных химических свя-

зей в молекуле. Такие электронные пары называют неподеленными.

Действи-

тельно, атом кислорода затрачивает только два из шести своих валентных элек-

тронов на образование связей O-H. В молекуле NH₃ у атома азота имеется одна

98

неподеленная пара: на образование трех ковалентных связей N-H затрачено три

из его пяти валентных электронов.

Согласно современным представлениям о донорно-акцепторном механизме образования ковалентной связи, электронные пары донора размещаются

на вакантных (свободных от собственных электронов) орбиталях акцептора.

Поэтому именно наличие таких свободных орбиталей у частицы и является по-

казателем ее акцепторных свойств.

Классическим примером акцептора является катион водорода H⁺ – частица, лишенная электронов вообще. Взаимодействие катиона водорода с

молекулами воды и аммиака приводит к образованию катионов гидроксония H₃O⁺ и

аммония NH₄⁺

, соответственно. Никакими экспериментальными методами ис-

следования невозможно различить, какая из трех ковалентных связей в первом

многоатомном ионе или какая из четырех – во втором образовались именно по

донорно-акцепторному механизму.

Активные акцепторы – катионы переходных элементов, например: Cu^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Ag^{+} и т.п. Их акцепторные возможности обусловлены на-

личием свободных d-орбиталей. Акцепторные свойства характеризуют и катионы некоторых элементов других электронных семейств, например,

Al^{3+} , Be^{2+} . Взаимодействие подобных акцепторов (не только катионов, но и ней-

тральных атомов) с разнообразными донорами приводит к возникновению особого класса химических соединений, называемых комплексными соединениями.

Химическую связь в комплексах называют координационной связью.

Координационная связь чаще всего имеет преимущественно ковалентный характер, причем кратность ковалентной связи может быть > 1 .

Центральные атомы (чаще всего в их роли выступают катионы или нейтральные атомы металлов) в комплексных соединениях называют комплексообразователями, а координирующиеся вокруг них частицы – лигандами.

Число

лигандов определяет значение координационного числа комплексообразователя. В формуле комплексного соединения различают внутреннюю (ком-

плексный ион – комплексообразователь + лиганды) и внешнюю сферы.

Перво-

начально образующийся комплексный ион (в зависимости от образующих его частиц он может быть катионом или анионом) электростатически взаимодейст-

вует с лигандами, входящими во внешнюю сферу.

вует с какими-либо простыми ионами, образуя с ними ионные связи. В химической формуле последний процесс отображается включением в внешнюю сферу координационной формулы противоионов для обеспечения ее электронейтральности. Например: $K_3[Fe(CN)_6]$, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $Na[Al(OH)_4]$. В ряде случаев координация лигандов относительно комплексообразователя приводит к образованию нейтральной системы. В этом случае внешняя сфера в координационной формуле отсутствует. Например: $[Cr(H_2O)_3Cl_3]$, $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$. Комплексные соединения находят широкое практическое применение в самых разнообразных областях науки и техники, играют значительную роль в живой природе. Так, гемоглобин и хлорофилл представляют собой координационные металлоорганические соединения. Комплексообразователями в них являются железо и магний, соответственно. Гемоглобин представляет собой гем (комплекс железа и органических лигандов), связанный с белком (глобином). Белковая часть гемоглобина неодинакова у различных живых организмов, а гем – един для всех (и для человека, и для кита, и для мухи). Определенная концентрация гемоглобина в крови – жизненно важный параметр для организма. Гемоглобин является переносчиком кислорода: в ходе биологических процессов с его участием происходит попеременное присоединение и высвобождение молекулы кислорода. Некоторые химические соединения, например сероводород или угарный газ (оксид углерода II), способны образовать с гемогло-

бином более прочные химические связи, чем кислород. Именно этим объясня-

ется их токсичность, особенно высокая у угарного газа, легко образующегося в

процессах горения (например, при пожаре). Угарный газ образует устойчивый

комплекс с гемоглобином, блокирует его функцию переносчика кислорода в

организме, вызывая его смерть.

2.3.3. Ковалентная связь

2.3.4. Ионная связь как предельный случай ковалентной связи

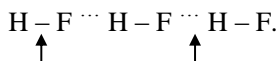
2.3.5. Водородная связь

Как и донорно – акцепторная связь, водородная связь относится к дополнительным типам связи и приводит к образованию молекулярных группировок из одинаковых или разных молекул (межмолекулярных) или связывает между собой отдельные части, функциональные группы (атомы) одной молекулы (внутримолекулярная).

Образование водородной связи обусловлено спецификой водорода как элемента, состоящего из протона и одного единственного электрона. В тех случаях, когда водород соединен с более электроотрицательным элементом, его единственный электрон смещается к более электроотрицательному элементу. Водород, лишенный электрона, превращается в особого рода положительно заряженную частицу с уникальными свойствами. Эта частица, не имеющая электронов, в отличие от остальных катионов не отталкивается электронными оболочками других частиц, а испытывает только притяжение, кроме того, атом водорода, лишенный электрона (протон), имеет ничтожно малые размеры, он может глубоко внедряться в электронную оболочку отрицательного поляризованного атома. Все это приводит к тому, что атом водорода способен образовывать дополнительную связь, которая получила название водородная. Чем больше электрон водорода оттянут в сторону атома, связанного с ним ковалентно, тем сильнее протон притягивается к электронной оболочке другого атома.

Например, водородная связь возникает между молекулами фтористого водорода. Во вториде водорода общая электронная пара сильно смещена к атому фтора $H : F$, водород, почти полностью лишившись электронной

плотности, притягивается к атому фтора другой молекулы фтористого водорода образуя с ним водородную связь. Эту связь обозначают тремя точками



ковалентная связь водородная связь

Водородная связь по прочности выше ван-дер-вагсов сил, но значительно слабее в 10–15 раз ковалентной связи.

Водородная связь проявляется тем сильнее, чем больше электроотрицательность атома-партнера и чем меньше его размеры. Поэтому она наиболее характерна прежде всего для соединений фтора и кислорода, в меньшей степени для соединений азота, хлора, серы.

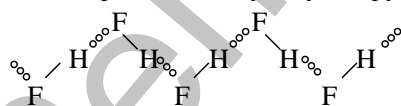
Энергия водородной связи зависит как от вида и состояния атома-партнера, так и от того, с какими атомами последний соседствует. Так, энергия водородной связи $\text{H} \cdots \text{N}$ равна 8 кДж/моль; связь $\text{H} \cdots \text{O}$ – около 21 кДж/моль, а связь $\text{H} \cdots \text{F}$ приблизительно 36 кДж/моль.

Водородная связь возникает как между молекулами – межмолекулярная ($\text{H} - \text{F} \cdots \text{H} - \text{F}$; $\text{H} - \text{F} \cdots \text{H}_2\text{O}$) так и внутри отдельных молекул – внутримолекулярная.

Межмолекулярная водородная связь может образовываться как между молекулами одного и того же вещества ($\text{H} - \text{F} \cdots \text{H} - \text{F}$; $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{O}$; $\text{NH}_3 \cdots \text{NH}_3$), так и между молекулами различных веществ ($\text{H}_3\text{N} \cdots \text{H}_2\text{O}$; $\text{HF} \cdots \text{H}_2\text{O}$).

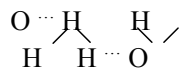
Водородная связь между молекулами аммиака и воды приводит к образованию гидрата аммиака $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{H}_2\text{O}$. В случае молекул аммиака и хлористого водорода межмолекулярное взаимодействие сопровождается ионизацией HCl и переходом водородной связи в донорно – акцепторную.

Ассоциация молекул, обусловленная образованием водородной связи, происходит в газообразном состоянии веществ, жидкостях и твердой фазе. Так, в парах фтористого водорода существуют молекулы $(\text{HF})_n$, где $n=4,5$ и даже 6. Этот полимер имеет следующую структуру.



Образованием водородной связи можно объяснить существование очень устойчивого аниона HF_2^- , состоящего из двух ионов F^- , соединенных протоном ($\text{F} \cdots \text{H} - \text{F}$)⁻. Аналогичный ион HCl_2^- мало стабилен, так как электроотрицательность хлора $E_{\text{Cl}}=3$ значительно ниже электроотрицательности фтора $E_{\text{F}}=4$.

водородных связей и тем самым уменьшает объем. В результате плотность воды проходит через максимум при температуре +4 °С. Считают, что при +4 °С вода содержит ассоциаты из двух молекул (H₂O)₂, связанных двумя водородными связями.



Которые и обуславливают наибольшую плотность воды (равную 1г/см³) при +4 °С. Дальнейшее повышение температуры приводит к расширению воды и к разрыву водородной связи. Молекулы водяного пара почти не ассоциированы.

Водородная связь играет большую роль в процессах растворения. Растворимость веществ во многом зависит от их способности образовывать водородные связи с растворителем.

Водородная связь проявляется почти повсеместно: и в неорганических веществах, и в органических, в белках, в полимерах, в живых организмах. Предполагают, что и действие памяти связано с хранением информации в конфигурациях с Н-связями. Поэтому в последнее время водородная связь стала объектом дополнительного исследования.

2.3.6. Металлическая связь

Металлическая связь по своей модели существенно отличается от ионной и ковалентной: она характеризуется взаимодействием положительных ионов кристаллической решетки металла и свободных электронов, не связанных с определенными ионами, свободно перемещающихся в пределах кристаллической решетки. Положительно заряженные ионы металлов располагаются в узлах кристаллической решетки, а между ними находятся как бы “коридоры”, заполненные свободными электронами, перемещающимися по всему объему металла (рис.3.36.).

Металлическая связь возможна и в жидком, и в твердом состоянии веществ.

Рис.3.36. Схема металлической решетки.

Экспериментальные изучения металлических решеток показывают, что металлы имеют простую, но плотную структуру, каждая частица окружена шестью или восемью другими. Так, в натрии единственный валентный электрон должен принимать участие в восьми связях, т.е. электрон не локализован. Каждый электрон перемещается в кристалле, и каждая частица окружена электронами, которые не принадлежат исключительно и постоянно ей. Металлическую решетку натрия можно представить в виде решетки из ионов Na^+ , которая погружена в облако свободных электронов. Связь обеспечивается электростатическим притяжением между положительными ионами и электронным облаком. Такая модель позволяет объяснить некоторые свойства металла. Металлическая связь слабее ковалентной связи; металлическую решетку можно деформировать (тягучесть, ковкость металлов), но вырвать атом из такой решетки трудно; об этом свидетельствуют, в частности, высокие температуры кипения металлов: 357°C (Hg), 880°C (Na) и 3000°C (Fe) и т.д.

Электронное облако внутри решетки легко приводится в движение с помощью электрического поля; следовательно, металл – хороший проводник электричества, однако вырвать электрон из металла трудно, поскольку между группировкой положительных ионов и электронами действуют значительные силы притяжения.

Большая тепловая проводимость металлов тоже объясняется облаком подвижных электронов. Если часть металла нагрета, то кинетическая энергия электронов в этой области возрастает. Электроны распространяются по всему металлу, таким образом, растет температура во всей решетке.

Рассмотрим металлическую связь с позиций метода молекулярных орбиталей.

Атомы металлов содержат на внешних квантовых уровнях мало электронов и много вакантных орбиталей. При объединении атомов в кристаллическую решетку атомные орбитали металлов объединяются в молекулярные. Число молекулярных орбиталей равняется сумме орбиталей отдельных атомов. Если бы учитывались только s- и p-орбитали внешних уровней, то в этом частном случае при содержании в кристалле числа атомов (только в 1см^3 $N=10^{22} - 10^{23}$ атомов) образуется $4N$ молекулярных орбиталей. В каждом атоме одна s-орбиталь и три p-орбитали, следовательно общее число орбиталей $(1+3)N=4N$.

При учете d- и f-атомных орбиталей число молекулярных орбиталей увеличивается на $(5N+7N)$, т.е. резко возрастает.

Валентные электроны заполняют молекулярные орбитали металлов в порядке возрастания энергии. Так как молекулярных орбиталей больше, чем валентных электронов, то только часть молекулярных орбиталей занята электронами, ее называют валентной зоной. Совокупность уровней, расположенных выше валентной зоны, и содержащая валентные орбитали, названа зоной проводимости. Благодаря близости расположения зон (валентной и проводимости) электроны легко переходят с орбиталей валентной зоны на орбитали зоны проводимости осуществляя при этом между атомами металла нелокализованные связи.

2.3.7. Метод валентных связей

В методе валентных связей химическая связь рассматривается как **двухэлектронная** и **двухцентровая**, т.е. пара электронов, образующих связь, локализована в пространстве между двумя атомами и находится в их общем пользовании. Возможны два механизма образования общей электронной пары. Первый называется обменным и заключается в спаривании двух электронов, принадлежащих разным атомам и имеющим противоположные спины. Его можно выразить следующей схемой:



Второй механизм, называемый донорно-акцепторным, приводит к образованию химической связи за счет предоставления одним атомом в общее пользование пары электронов, а другим – свободной орбитали. Атом, предоставляющий электронную пару, называется донором, а атом, имеющий свободную орбиталь, – акцептором. Схема образования связи в этом случае выглядит так:



Рассмотрим возможности предсказания состава химических соединений между водородом и элементами второго периода Периодической системы: Li, Be, B, C, N, O, F, так как в атоме водорода имеется только один электрон, и образование связи будет происходить по обменному механизму.

Атом лития на 2s-подуровне имеет один неспаренный электрон и, следовательно, соединение должно иметь состав LiH. У атома бериллия этот подуровень заполнен и нет ни одного неспаренного электрона, следовательно, бериллий не должен образовывать ни одной химической связи. У бора и следующих за ним элементов (C, N, O, F) происходит последовательное заполнение 2p-подуровня, и атомы этих элементов будут иметь определенное число неспаренных электронов. Если при образовании связей учитывать только наличие неспаренных электронов, то для этих элементов должны образоваться следующие водородные соединения: BH, CH₂, NH₃, H₂O, HF. Отсюда видно,

что, применяя только обменный механизм образования химической связи, можно вступить в противоречие с экспериментальными данными: бериллий образует соединение с водородом состава BeH_2 , водородные соединения бора также имеют другой состав, а простейшее соединение углерода с водородом имеет состав CH_4 . Устранить это противоречие можно, предположив, что атомы элементов второго периода в образовании молекул участвуют в возбужденном состоянии, т.е. происходит распаривание s -электронов и переход их на p -подуровень. Но тут возникает другое несоответствие с опытными данными. Поскольку энергии s - и p -электронов различны, то и энергии образуемых ими химических связей должны отличаться, а, следовательно, подобные связи Э–Н должны иметь разную длину (в зависимости от того, орбитали какого типа принимают участие в их образовании). Согласовать теорию и эксперимент можно, введя предположение об усреднении энергий s - и p -подуровней и образовании новых уровней, на которых энергии электронов, находящихся уже на орбиталях другого типа, одинаковы. А раз это так, то по правилу Хунда, в атоме появляется максимальное число неспаренных электронов. Эта гипотеза получила название явления гибридизации, а орбитали, образующиеся в результате усреднения энергий подуровней, называются гибридными. Естественно, что при этом меняются и форма электронных облаков, и их расположение в пространстве. В зависимости от того, какие орбитали участвуют в образовании гибридных орбиталей, рассматривают различные типы гибридизации и пространственные конфигурации образовавшихся гибридных орбиталей (см. рис. 14.). Число получившихся гибридных орбиталей должно быть равно общему числу орбиталей, вступивших в гибридизацию. В зависимости от того, какие орбитали взаимодействуют между собой, рассматривают несколько типов гибридизации:

sp -гибридизация. В этом явлении принимают участие s - и одна p -орбитали, и в результате образуются две орбитали нового типа, которые называются sp -гибридными. Эти орбитали имеют форму, показанную на рисунке, оси их лежат на одной прямой, образуя угол 180° . В образовании связей в молекуле BeH_2 принимают участие sp -гибридные орбитали атома бериллия и молекула имеет линейное строение;

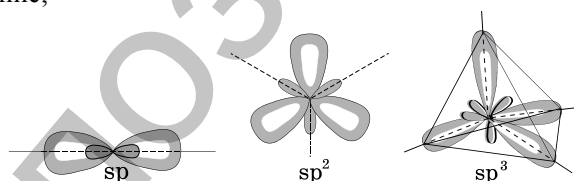


Рис. 14. Пространственное расположение электронных облаков для различных типов гибридизации.

sp^2 -гибридизация. Во взаимодействие вступают s - и две p -орбитали, в результате чего образуются три орбитали нового типа, которые называются sp^2 -гибридными (см. рис. 14.). Оси этих орбиталей лежат в одной плоскости, и углы между ними равны 120° . Например, атом бора в молекуле BF_3 находится в sp^2 -гибридном состоянии, и эта молекула имеет форму правильного треугольника с атомом бора в центре;

sp^3 -гибридизация. В этом случае исходными являются s - и три p -орбитали. В результате гибридизации образуются четыре новые орбитали – sp^3 -гибридные (см. рис.14.). Оси этих орбиталей направлены от центра к вершинам тетраэдра, углы между осями равны $109^\circ 28'$. CH_4 – молекула метана, где реализуется этот тип гибридизации, имеет тетраэдрическое расположение атомов водорода. В молекуле аммиака (NH_3) атом азота тоже находится в sp^3 -гибридном состоянии, три пары электронов являются общими с атомами водорода и участвуют в образовании связей, а одна электронная пара (неподеленная электронная пара) принадлежит только атому азота. Для предсказания геометрии молекулы аммиака атом азота следует поместить в центр тетраэдра, атомы водорода – в три вершины, а неподеленную электронную пару – в четвертую вершину. Естественно, положение этой электронной пары экспериментальными методами зафиксировать невозможно, находят лишь положения атомов водорода и азота. Все это приводит к тому, что молекула аммиака имеет пирамидальную форму. Аналогично можно рассмотреть строение молекулы воды. В ней две неподеленные электронные пары кислорода занимают две вершины тетраэдра, а две другие заняты атомами водорода, что приводит к угловой форме молекулы воды. Описывать геометрию молекулы HF с этих позиций не имеет смысла, т. к. ясно, что она будет линейна, поскольку через две точки можно провести одну прямую линию.

Неподеленная электронная пара образует более размытое «электронное облако», чем связывающая (обобществленная, общая), поэтому она занимает больший объем, приводя к уменьшению валентных углов по сравнению с тетраэдрическими.

Валентные электроны располагаются не только на s - и p -орбиталях, но и на d . Последние также принимают участие в образовании гибридных орбиталей. Осуществляются два случая гибридизации с участием d -орбиталей: sp^3d^2 и sp^3d . В первом случае молекула реализует октаэдрическое строение, а во втором образуется тригональная бипирамида.

Предположение об образовании гибридных орбиталей было большим достижением теории валентных связей, но не описывало все возможные пространственные конфигурации молекул, встречающиеся в природе.

Более общую теорию пространственного строения молекул предложил Гиллеспи, исходя из чисто электростатических представлений. Она базировалась на большом экспериментальном материале, обобщенном Сидвиком и Пауэллы. Основные положения теории заключаются в следующем:

1. Геометрия молекулы или иона определяется исключительно числом электронных пар на валентной оболочке центрального атома.

2. Электронные пары принимают такое расположение на валентной оболочке атома, при котором они максимально удалены друг от друга, т. е. электронные пары ведут себя так, как если бы они взаимно отталкивались. Геометрические многогранники, реализующиеся при этом, подчиняются формуле Декарта-Эйлера: «число вершин + число граней – число ребер равно двум».

3. Область пространства, которую занимает несвязывающая неподеленная пара электронов имеет большие размеры, чем та область, которая занята связывающей электронной парой.

4. Размер области пространства, занятой связывающей парой электронов, уменьшается с увеличением электроотрицательности лиганда и с уменьшением электроотрицательности центрального атома.

5. Две электронные пары двойной связи занимают большую область пространства, чем одна электронная пара простой связи.

Обозначения, использованные для описания геометрической конфигурации молекул

A – многовалентный атом

X – атомы, связанные с атомом A

n – число атомов X

E – неподеленная пара электронов

m – количество неподеленных электронных пар

Тогда формула молекулы по Гиллеспи записывается так: Ax_nE_m . Геометрия молекулы зависит от суммы $n + m$. Число n , определяющее количество атомов X, непосредственно присоединенных к атому A, равно и его координационному числу. Каждая электронная пара принимается за точечный заряд. Центральный атом A помещается в центр сферы некоторого радиуса, который для однотипных присоединенных атомов X равен длине связи A–X. На поверхности сферы располагаются точечные электронные пары. Применяя правило максимального удаления электронных пар на сфере друг от друга, можно вывести геометрию простейших молекул и ионов, постепенно увеличивая сумму поделенных и неподеленных пар (см. рис. 15.).

Молекулу AX рассматривать не имеет смысла, так как она всегда линейна, сколько бы атом A ни имел неподеленных электронных пар.

Молекула AX₂ также всегда линейна, так как максимальное отталкивание двух электронных пар располагает их на концах диаметра условной сферы.

Три связывающие электронные пары, максимально удаленные друг от друга, образуют правильный треугольник (молекулы AX₃). В этом случае угол X–A–X равен 120°. Такое строение имеют молекулы BF₃, AlF₃. Если одну из связывающих электронных пар заменить неподеленной парой электронов, молекула будет описываться формулой AX₂E и иметь угловое строение, причем, согласно третьему правилу Гиллеспи, угол X–A–X станет меньше 120°. Примером такой геометрии может служить молекула SnF₂.

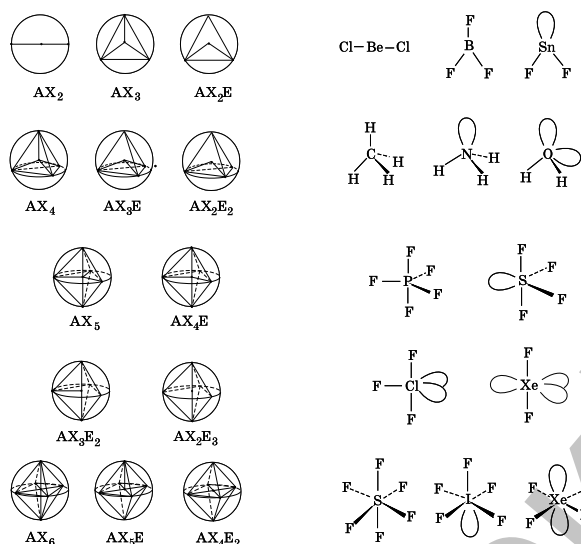


Рис. 15. Зависимость геометрии молекул от расположения атомов и электронных пар на поверхности сферы.

Четыре связывающие пары электронов в пространстве образуют тетраэдр. По Гиллеспи, это тип AX_4 . Угол X-A-X составит $109^\circ 28'$. Типичными представителями этого типа молекул являются молекулы CH_4 , CCl_4 , SnF_4 . Последовательно уменьшая число связывающих пар электронов и увеличивая число неподеленных электронных пар, для молекул типа AX_3E приходим к их тригональному пирамидальному строению, а для молекул типа AX_2E_2 – к угловому. Такая геометрия получается, если в вершинах тетраэдра последовательно локализируются неподеленные электронные пары, что приводит к уменьшению тетраэдрического угла. Примером молекулы типа AX_3E является молекула аммиака NH_3 , а типа AX_2E_2 – молекула воды H_2O .

Координационное число “пять” реализуется в молекулах типа AX_5 . Примерами подобных молекул являются пентафторид и пентахлорид фосфора (PF_5 , PCl_5). Пять атомов галогенов в пространстве занимают вершины тригональной бипирамиды. Три атома располагаются в экваториальной плоскости, образуя равнобедренный треугольник, а два – соответственно над и под этой плоскостью. Расстояние A-X от центра молекулы до одной из вершин пирамиды, называемое аксиальным, больше аналогичного экваториального. Валентный угол между связями, лежащими в экваториальной плоскости, равен 120° , а в аксиальной – 180° . При выводе геометрической формы молекул, являющимися производными от тригональной бипирамиды, для неподеленных электронных пар возникают две альтернативные возможности расположения. При аксиальном расположении она испытывает отталкивание от трех близлежащих атомов, а в экваториальной – от двух. Поэтому первые неподеленные пары электронов всегда занимают экваториальное положение как энергетически наиболее выгодное. Примером может служить молекула тетрафторида серы SF_4 , которая имеет форму качелей или дисфеноида. В молекулах типа AX_3E_2 , таких, как ClF_3 или ICl_3 , вторая неподеленная

электронная пара располагается также в экваториальной плоскости. Поэтому все четыре атома находятся в одной плоскости, напоминая по форме букву Т. За счет того, что неподеленная пара электронов занимает область пространства большего размера, происходит искажение соответствующих валентных углов в сторону их уменьшения. Третья неподеленная пара электронов, также занимая положение в экваториальной плоскости, преобразует Т-образную молекулу в линейную. Представителем молекул типа AX_2E_3 является молекула XeF_2 .

Наиболее выгодное размещение шести атомов X вокруг центрального атома А – октаэдрическое. Молекулы типа AX_6 , например SF_6 , имеют форму октаэдра. Первая неподеленная пара электронов занимает любую из вершин октаэдра, превращая его в квадратную пирамиду. Примером молекулы типа AX_5E может служить IF_5 . Для второй электронной пары имеются две возможности расположения: по соседству с первой (цис-положение) и напротив нее (транс-положение). Максимальное отталкивание заставляет принять транс-ориентацию двух электронных пар. Вследствие этого молекулы типа AX_4E_2 имеют форму квадрата, например, XeF_4 . Увеличивая дальше число неподеленных пар электронов для молекул типа AX_3E_3 и AX_2E_4 , легко прийти к выводу соответственно о Т-образном и линейном их строении. Примеры веществ с таким типом молекул неизвестны.

Аналогичным образом, исходя из теории максимального отталкивания электронных пар, можно предсказать строение молекул с числом электронных пар более шести. Но соединения такого состава практически в дальнейшем встречаться не будут, и поэтому ограничимся лишь рассмотрением геометрии молекул, описанных выше.

Таким образом, теория валентных связей и максимального отталкивания электронных пар обладает лишь предсказательной силой в обосновании геометрии молекул. Объяснить же многие другие экспериментальные факты они не могут. Эти методы несостоятельны при описании электрондефицитных молекул, таких как бороводороды, с нечетным числом электронов. Они также испытывают большие трудности при объяснении цвета соединений и предсказании их магнитных свойств.

2.3.8. Метод молекулярных орбиталей

Большой предсказательной силой обладает метод молекулярных орбиталей (МО). В нем молекула рассматривается как единая система ядер и электронов. Последние находятся в общем пользовании всех ядер атомов, образующих молекулу. Таким образом, **метод МО химическую связь рассматривает как многоцентровую и многоэлектронную**. В этом случае для приближенного решения уравнения Шредингера волновая функция, соответствующая молекулярной орбитали, задается как линейная комбинация атомных орбиталей, т.е. как сумма и разность атомных волновых функций с коэффициентами, указывающими на долю их вклада в образование молекулярной орбитали:

$$\Psi_+ = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2,$$

$$\Psi_- = c_3\Psi_1 - c_4\Psi_2.$$

Полученный метод получил название линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО-МО).

В методе ЛКАО МО для образования устойчивой молекулярной орбитали необходимо, чтобы энергии атомных орбиталей были близки друг к другу. Кроме того, нужно, чтобы их симметрия не сильно отличалась. При выполнении этих двух требований коэффициенты c_1 и c_2 должны быть близкими по своим значениям, а это, в свою очередь, обеспечивает максимальное перекрытие электронных облаков. При сложении атомных орбиталей образуется молекулярная орбиталь, энергия которой понижается относительно энергий атомных орбиталей. Такая молекулярная орбиталь называется **связывающей**. Волновая функция, соответствующая связывающей орбитали, получается в результате сложения волновых функций с одинаковым знаком. Электронная плотность при этом концентрируется между ядрами, и волновая функция принимает положительное значение. При вычитании атомных орбиталей энергия молекулярной орбитали повышается. Эта орбиталь называется **разрыхляющей**. Электронная плотность в этом случае располагается за ядрами, а между ними равна нулю. Волновая функция в двух образовавшихся электронных облаках имеет противоположные знаки, что хорошо видно из схемы образования связывающей и разрыхляющей орбиталей, приведенной на рис. 16:

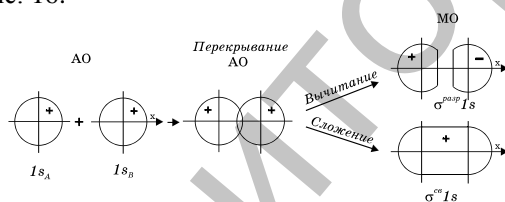


Рис. 16. Схема образования связывающей и разрыхляющей молекулярных орбиталей.

Когда атомная орбиталь одного из атомов вследствие большой разницы в энергии или симметрии не может взаимодействовать с атомной орбиталью другого атома, она переходит в энергетическую схему молекулярных орбиталей молекулы с энергией, соответствующей ей в атоме. Орбиталь этого типа называется **несвязывающей**.

Классификация орбиталей на σ или π производится в соответствии с симметрией их электронных облаков аналогично σ - и π -связям в методе валентных связей: σ -орбиталь имеет такую симметрию электронного облака, при которой поворот ее вокруг оси, соединяющей ядра, на 180° приводит к орбитали, по форме не отличимой от первоначальной. Знак волновой функции при этом не меняется. В случае же π -орбитали при повороте ее на 180° знак волновой функции меняется на противоположный. Отсюда следует, что s -электроны атомов при взаимодействии между собой могут образовывать только σ -орбитали, а три (шесть) p -орбитали атома – одну σ - и две π -орбитали, причем σ -орбиталь возникает при взаимодействии p_x атомных орбиталей, а π -

орбиталь – при взаимодействии p_y и p_z . Молекулярные π -орбитали повернуты относительно межъядерной оси на 90° . Здесь наблюдается полная аналогия с методом валентных связей.

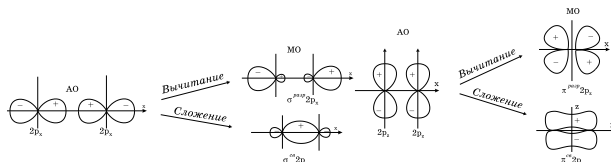


Рис. 17. Схема образования связывающих и разрыхляющих орбиталей для $2p$ -атомных орбиталей.

Для того чтобы отличать связывающие и разрыхляющие орбитали друг от друга, а также их происхождение, принята следующая система обозначений. Связывающая орбиталь обозначается сокращением «св», располагающимся справа вверху после греческой буквы, обозначающей орбиталь, а разрыхляющая – соответственно «разр». Принято еще одно обозначение: звездочкой помечаются разрыхляющие орбитали, а без звездочки – связывающие. После обозначения молекулярной орбитали пишется обозначение атомной орбитали, которой молекулярная обязана своим происхождением, например, $\pi^{\text{разр}}2p_y$. Это означает, что молекулярная орбиталь π -типа, разрыхляющая, образовалась при взаимодействии 2 p_y -атомных орбиталей (см. рис. 17):

При рассмотрении электронного строения молекулы с точки зрения метода молекулярных орбиталей (МО) нужно руководствоваться следующими правилами:

1. Электроны в молекуле, как и в атоме, занимают соответствующие орбитали, которые характеризуются своим набором квантовых чисел;
2. Число образующихся молекулярных орбиталей равно числу атомных орбиталей участвующих в их образовании;
3. Распределение электронов по молекулярным орбиталям, так же как и в атоме, подчиняется принципу наименьшей энергии, принципу Паули и правилу Хунда;
4. Для молекул, образованных атомами одного химического элемента (гомоядерных), выигрыш в энергии за счет образования связывающей орбитали компенсируется повышением энергии разрыхляющей орбитали. На энергетической диаграмме обе орбитали располагаются симметрично относительно атомных орбиталей (см. рис. 18):

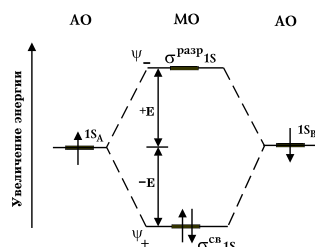


Рис. 18. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей для гомоядерных молекул (на примере молекулы водорода)

5. В гетероядерных (разноэлементных) молекулах связывающие орбитали по энергии ближе к орбитали более электроотрицательного атома (B), а разрыхляющие – ближе к орбитали менее электроотрицательного атома (A). Разность в энергиях исходных атомных орбиталей (b) равна полярности связи. Эта разность является мерой ионности связи, а разность в энергиях между связывающей орбиталью и атомной орбиталью более электроотрицательного атома определяет ковалентность связи. (см. рис. 19):

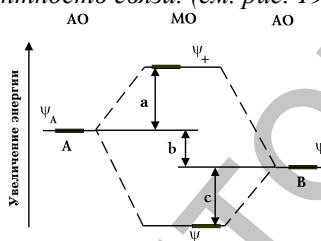


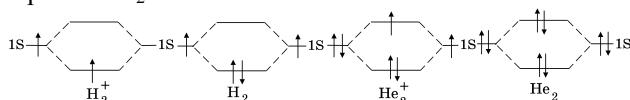
Рис. 19. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей для гетероядерной молекулы.

6. Кратность химической связи равна половине разности числа электронов, расположенных на связывающих орбиталях, и числа электронов на разрыхляющих.

Для примера разберем энергетические диаграммы и электронное строение гетероядерных и гомоядерных молекул и ионов, образованных двумя атомами элементов первого и второго периодов Периодической системы.

У элементов первого периода валентной орбиталью является $1s$ -орбиталь. Эти две атомных орбитали образуют две δ -молекулярные орбитали – связывающую и разрыхляющую. Рассмотрим электронное строение молекулярного иона H_2^+ . Он имеет один электрон, который будет занимать более энергетически выгодную s -связывающую орбиталь. В соответствии с правилом подсчета кратности связи она будет равна 0,5, а так как в ионе имеется один неспаренный электрон, H_2^+ будет обладать парамагнитными свойствами. Электронное строение этого иона запишется по аналогии с электронным строением атома так: $\uparrow^{\text{cb}} 1s^1$. Появление второго электрона на s -связывающей орбитали приведет к энергетической диаграмме, описывающей

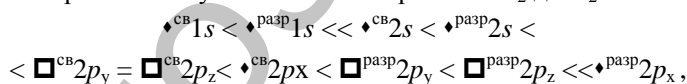
молекулу водорода, возрастанию кратности связи до единицы и диамагнитным свойствам. Возрастание кратности связи повлечет за собой и увеличение энергии диссоциации молекулы H_2 и более короткому межъядерному расстоянию по сравнению с аналогичной величиной у иона водорода. Электронное строение H_2 можно записать так: $\uparrow^{\text{св}}1s^2$.



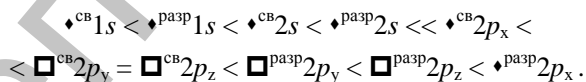
Двухатомная молекула He_2 существовать не будет, так как имеющиеся у двух атомов гелия четыре электрона расположатся на связывающей и разрыхляющей орбиталях, что приводит к нулевой кратности связи. Но в то же время ион he_2^+ будет устойчив и кратность связи в нем равна 0,5. Так же, как и ион водорода, этот ион будет обладать парамагнитными свойствами

У элементов второго периода появляются еще четыре атомных орбитали: $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, которые будут принимать участие в образовании молекулярных орбиталей. Различие в энергиях $2s$ - и $2p$ -орбиталей велико, и они не будут взаимодействовать между собой с образованием молекулярных орбиталей. Эта разница в энергиях при переходе от первого элемента к последнему будет увеличиваться. В связи с этим обстоятельством электронное строение двухатомных гомоядерных молекул элементов второго периода будет описываться двумя энергетическими диаграммами, отличающимися порядком расположения на них $\uparrow^{\text{св}}2p_x$ и $\square^{\text{св}}2p_{y,z}$. При относительной энергетической близости $2s$ - и $2p$ -орбиталей, наблюдаемой в начале периода, включая атом азота, электроны, находящиеся на $\uparrow^{\text{разр}}2s$ - и $\uparrow^{\text{св}}2p_x$ -орбиталях, взаимно отталкиваются. Поэтому $\square^{\text{св}}2p_y$ - и $\square^{\text{св}}2p_z$ -орбитали оказываются энергетически более выгодными, чем $\uparrow^{\text{св}}2p_x$ -орбиталь. На рис.20 представлены обе диаграммы. Так как участие $1s$ -электронов в образовании химической связи незначительно, их можно не учитывать при электронном описании строения молекул, образованных элементами второго периода.

Представленные на рис. 20 энергетические диаграммы, подтвержденные спектроскопическими данными, показывают следующий порядок размещения молекулярных орбиталей с увеличением энергии от Li_2 до N_2 включительно:



а от O_2 и далее:



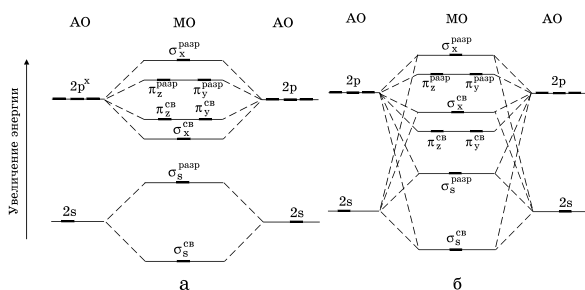


Рис. 20. Энергетические диаграммы уровней двухатомных молекул при значительном и незначительном энергетическом различии атомных $2s$ - и $2p$ -орбиталей

Второй период системы открывают литий и бериллий, у которых внешний энергетический уровень содержит лишь s -электроны. Для этих элементов схема молекулярных орбиталей ничем не будет отличаться от энергетических диаграмм молекул и ионов водорода и гелия, с той лишь разницей, что у последних она построена из $1s$ -электронов, а у Li_2 и Be_2 – из $2s$ -электронов. $1s$ -электроны лития и бериллия можно рассматривать как несвязывающие, т.е. принадлежащие отдельным атомам. Здесь будут наблюдаться те же закономерности в изменении порядка связи, энергии диссоциации и магнитных свойств. Ион Li_2^+ имеет один неспаренный электрон, расположенный на $\sigma_{2s}^{\text{св}}$ -орбитали – ион парамагнитен. Появление второго электрона на этой орбитали приведет к увеличению энергии диссоциации молекулы Li_2 и возрастанию кратности связи с 0,5 до 1. Магнитные свойства приобретут диамагнитный характер. Третий s -электрон расположится на $\sigma_{2s}^{\text{разр}}$ -орбитали, что будет способствовать уменьшению кратности связи до 0,5 и, как следствие этого, понижению энергии диссоциации. Такое электронное строение имеет парамагнитный ион Be_2^+ . Молекула Be_2 , так же как и He_2 , существовать не может из-за нулевого порядка связи. У этих молекул число связывающих электронов равно числу разрыхляющих.

Дальнейшее заполнение молекулярных энергетических уровней для двухатомных гомоядерных молекул и некоторых ионов элементов второго периода показано на рис. 21.

Как видно из рисунка, по мере заполнения связывающих орбиталей энергия диссоциации молекул увеличивается, а с появлением электронов на разрыхляющих орбиталях уменьшается. Ряд заканчивается нестабильной молекулой Ne_2 . Из рисунка также видно, что удаление электрона с разрыхляющей орбитали приводит к повышению кратности связи и, как следствие этого, увеличению энергии диссоциации и уменьшению межъядерного расстояния. Ионизация молекулы, сопровождаемая удалением связывающего электрона дает прямо противоположный эффект. Сравните энергетические диаграммы следующих двух пар молекул и ионов: O_2^+ , O_2 , N_2^+ , N_2 , приведенные на рис. 21:

Молекулярные орбитали	B ₂	C ₂	N ₂ ⁺	N ₂	O ₂ ⁺	O ₂	F ₂	(Ne ₂)
$\sigma_x^{\text{разр}}$	—	—	—	—	$\sigma_x^{\text{разр}}$	—	—	—
$\pi_y^{\text{разр}}, \pi_z^{\text{разр}}$	—	—	—	—	$\pi_y^{\text{разр}}, \pi_z^{\text{разр}}$	—	—	—
$\sigma_x^{\text{св}}$	—	—	—	—	$\sigma_x^{\text{св}}$	—	—	—
$\pi_y^{\text{св}}, \pi_z^{\text{св}}$	—	—	—	—	$\pi_y^{\text{св}}, \pi_z^{\text{св}}$	—	—	—
$\sigma_s^{\text{разр}}$	—	—	—	—	$\sigma_s^{\text{разр}}$	—	—	—
$\sigma_s^{\text{св}}$	—	—	—	—	$\sigma_s^{\text{св}}$	—	—	—
Порядок связи	1	2	2,5	3	2,5	2	1	0
Межъядерное расстояние, А	1,59	1,31	1,12	1,10	1,12	1,21	1,42	—
Энергия диссоциации, кдж/моль	288,4	627	828	940	629	494	151	—

Рис. 21. Энергетические диаграммы двухатомных молекул и ионов элементов второго периода Периодической системы

Гетероядерные молекулы. Из двухатомных молекул самой прочной является молекула азота, кратность связи в которой равна трем. Логично предположить, что у гетероядерных молекул и однозарядных ионов, имеющих одинаковое число электронов с N₂— четырнадцать, — кратность связи будет такой же. Такими молекулами являются CO, BF, BeNe и ионы CN⁻, NO⁺, CF⁺, VO⁻. По аналогии с молекулой азота они должны обладать высокими значениями энергий диссоциации. Такой вывод нетрудно сделать, распространяя схему молекулярных орбиталей гомоядерных молекул на гетероядерные. При этом надо учитывать, что 2- и p-орбитали с увеличением заряда ядра понижают свою энергию, а расщепление между ними по энергии растет.

Вследствие этого появляются существенные отличия в образовании молекулярных орбиталей у некоторых гетероядерных молекул от гомоядерных. Проиллюстрируем это утверждение на примере иона NO⁺ и молекулы CO.

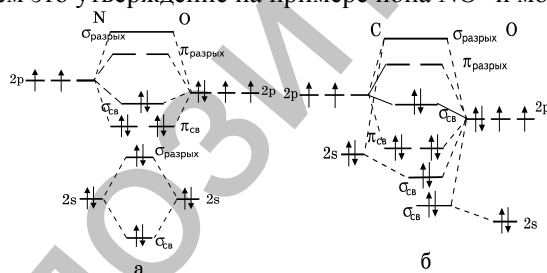


Рис. 22. Энергетические диаграммы для иона NO⁺ (а) и молекулы CO (б).

Поскольку заряды ядер атомов азота и кислорода отличаются на единицу, существенного отличия в энергиях их атомных орбиталей не наблюдается и схема молекулярных орбиталей иона NO⁺ будет аналогична схеме молекулярных орбиталей молекулы азота (см. рис. 22а). Все орбитали атома кислорода по энергии расположены ниже, чем соответствующие атомные орбитали атома углерода, т. к. заряд ядра кислорода на две единицы больше. Результатом этих энергетических различий будет существенное отличие молекулярных орбиталей оксида углерода от молекулярных орбиталей иона NO⁺ (см. рис. 22б). 2s-орбиталь кислорода располагается значительно ниже 2s-орбитали углерода, следствием чего является их слабое взаимодействие,

приводящее к образованию слабосвязывающей σ -орбитали, энергия которой практически не отличается от атомной $2s$ -орбитали кислорода. В то же время энергии $2p$ -орбиталей кислорода и $2s$ -орбитали углерода близки. Эта близость приводит к образованию двух σ -связывающих и σ -разрыхляющей орбиталей. Если верхняя занятая σ -орбиталь в ионе NO^+ обладает ярко выраженным связывающим характером, то в молекуле CO эта орбиталь является слаборазрыхляющей. Поэтому ион CO^+ имеет энергию диссоциации несколько большую, чем молекула CO . Образование других перечисленных выше молекул и ионов сомнительно, т. к. в них энергетические различия еще больше, чем у CO .

Металлическая связь. В отличие от ионных и ковалентных соединений металлы отличаются высокой электропроводностью и теплопроводностью. Высокая электропроводность металлов указывает на то, что электроны свободно могут передвигаться во всем его объеме. Иными словами металл можно рассматривать как кристалл, в узлах решетки которого расположены ионы, связанные электронами, находящимися в общем пользовании, т. е. в металлах имеет место сильно нелокализованная химическая связь. Совокупность электронов, обеспечивающих эту связь, называют электронным газом.

Более общий подход к представлению о ионных, ковалентных и металлических кристаллах можно получить, применяя представление метода молекулярных орбиталей к ним. Предположим, что твердое тело представляет из себя единую молекулу, образованную большим числом атомов. Внешние орбитали этих атомов при взаимодействии образуют связывающие и несвязывающие молекулярные орбитали. Энергетические зоны, образованные связывающими молекулярными орбиталями, называют **валентной зоной**. Зона, объединяющая несвязывающие орбитали, называется **зоной проводимости**. Энергетические различия электронов в пределах зоны малы, и изменение их энергии в зоне можно представить как непрерывную полосу энергии. Между зоной проводимости и валентной зоной отсутствуют какие-либо уровни энергий. Поэтому там электроны находиться не могут. Энергетическая зона, разделяющая валентную зону и зону проводимости, носит название **запрещенной**.

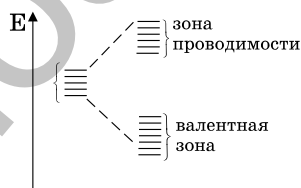


Рис. 23. Энергетические зоны в кристалле, образованные атомными орбиталями.

Электропроводность в твердом теле обеспечивается преодолением электронами запрещенной зоны, т. е. протекание электрического тока обеспечивается переходом электронов из валентной зоны в зону проводимости. В зависимости от ширины запрещенной зоны все твердые тела можно разделить на три класса: диэлектрики, полупроводники и проводники-металлы.

Для изоляторов ширина запрещенной зоны составляет более 3 электронвольт, для полупроводников она лежит в пределах от 0,1 до 3 эВ. В металлах вследствие перекрывания валентной зоны и зоны проводимости запрещенная зона практически отсутствует.

Таблица 3.1

Число электронных пар	Координация
2	Линейная
3	Правильный треугольник
4	Тетраэдр
5	Тригональная бипирамида
6	Октаэдр

Таблица 3.2

Число электронных пар	Координация	n	t	Тип молеку л	Форма молекул	Примеры
2	Линейная	2	0	AX_2	Линейная	BeH_2 , $BeCl_2$
4	Тетраэдр	4	0	AX_4	Тетраэдр	CH_4 , $SiCl_4$
		3	1	AX_3E	Тригональная пирамида	NH_3 , PCl_3
		2	2	AX_2E_2	Угловая	H_2O , SCl_2
5	Тригональная бипирамида	5	0	AX_5	Тригональная бипирамида	PCl_5 , AsF_5
		4	1	AX_4E	Дисфеноид	SF_4
		3	2	AX_3E_2	T-образная	ClF_3
		2	3	AX_2E_3	Линейная	XeF_2
6	Октаэдр	6	0	AX_6	Октаэдр	SF_6
		5	1	AX_5E	Квадратная пирамида	BrF_5
		4	2	AX_4E_2	Плоский квадрат	XeF_4

Лекция 3

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. ЭНЕРГЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Изучив материалы данного раздела Вы должны:

Знать:

- Основные термодинамические функции и виды термодинамических процессов;
- Сущность первого закона термодинамики, его математическое выражение и применение к различным процессам;
- Тепловые эффекты химических реакций, сущность закона Гесса и следствий из него;
- Сущность теплоемкости и математическое выражение закона Кирхгоффа;
- Сущность и математическое выражение второго закона термодинамики, сущность энтропии и ее статистический подход;
- Как использовать второй закон термодинамики для предсказания возможности самопроизвольных процессов в различных системах;
- Понятия о средней и мгновенной скорости реакции;
- Зависимость скорости элементарных и сложных реакций от концентрации;
- Порядок и молекулярность химической реакции;
- Зависимость скорости реакции от температуры;
- Понятие «энергия активации», теория активных столкновений и переходного состояния, уравнение Аррениуса;
- Понятие о катализе и виды каталитических процессов: гомогенный, гетерогенный, ферментативный;
- Значение и применение энергетика химических равновесий, химических равновесий, роль каталитических процессов в природе.

Уметь:

- Рассчитывать тепловые эффекты реакций при стандартных условиях и при любой заданной температуре;
- Рассчитывать изменение энтропии при изменении температуры при фазовых переходах, в результате химической реакции;
- Рассчитывать изменение свободной энергии Гиббса при заданной температуре;
- Рассчитывать константу химического равновесия при заданной температуре;

- Определять по кинетической кривой мгновенную скорость реакции;
- Рассчитывать по уравнению Аррениуса константу скорости реакции;
- Рассчитывать концентрацию вещества в момент времени t для реакций первого и второго порядка;
- Использовать принцип Ле-Шателье для определения условий (температура, давление) смещение химического равновесия в сторону выхода продукта реакции;
- Вычислять ΔG° по значению константы равновесия (K) и наоборот;
- Рассчитывать температуру равновесного состояния системы, используя уравнение: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Термодинамика изучает передачу тепла от одних макроскопических объектов к другим. “Макроскопические объекты” – означает большие в сравнении с размером атомов и молекул.

Представьте, что мы рассматриваем какой-нибудь большой коллектив животных, например, стаю воробьёв. При этом нельзя уследить за каждым отдельным животным, но можно говорить о стае в целом. Например – стая снялась и улетела. Даже если при этом один воробей заснул и остался. Термодинамика рассматривает вещество примерно в таком же стиле.

Термодинамика анализирует поведение больших коллективов атомов и молекул, в которых действуют **статистические закономерности**. Типичное число частиц в коллективе – порядка числа Авогадро ($6,02 \cdot 10^{+23}$). Движение и энергетическое состояние каждой отдельной частицы не рассматривается. Минимальный размер коллектива – около 10^{-8} – 10^{-7} м по диаметру и 10^{+5} – 10^{+8} по числу частиц.

Примеры процессов, которые анализируются термодинамикой: кипение воды, работа двигателя внутреннего сгорания, работа холодильника, тепловые эффекты химических реакций.

Введём некоторые важные понятия, широко применяемые в термодинамике.

Системой называют набор объектов, мысленно или реально отделённых от остального мира. То, что вне системы, называется **внешней средой**. Между системой и внешней средой может происходить обмен веществом и энергией. Если такого обмена нет, систему называют **изолированной**.

По внутреннему строению системы могут быть однородными (*гомогенными*) и неоднородными. В однородных системах любые части диаметром порядка 10^{-8} – 10^{-7} м и более имеют одинаковый состав и строение. Часто

неоднородность так велика, что можно провести чёткую границу: поверхность раздела. Представьте, например, плавающую льдину. Систему, в которой есть поверхности раздела, называют **гетерогенной**.

Внимание, теперь сложное определение: **фазой** называют совокупность однородных частей системы, отделённых от других её частей поверхностью раздела. Фаза может состоять и из одной однородной части. При переходе через поверхность раздела строение и свойства изменяются скачком.

Представить же это несложно: такую систему, как ведро с водой и льдом, можно разделить на две фазы – лёд и воду. Системы могут быть однофазными (воздух), двухфазными (лёд в воде) и более сложными.

Для каждой системы можно указать *минимальное число химически различных веществ, достаточных для её построения*. Эти вещества называют **компонентами**. Лёд в воде – однокомпонентная система (H_2O), а воздух – многокомпонентная (N_2 , O_2 , CO_2 , Ar , H_2O и другие газы).

Термодинамика обычно рассматривает такие свойства систем как температура T , давление p , объём V , количества компонентов n_i . Их называют **параметрами состояния**.

Многие термодинамические системы удобно рассматривать при **стандартных условиях**: давлении 101325 Па (1 атм) и температуре 298,15 К (+25°C). Стандартным количеством вещества считают 1 моль.

Часто используются **уравнения состояния** веществ, в которые как раз и входят параметры состояния. Самое известное из них: *уравнение состояния идеального газа* (уравнение Менделеева-Клапейрона).

Каждая система обладает некоторым запасом энергии – его называют **внутренней энергией** (U). U состоит из энергии движения составляющих систему микрочастиц и энергии их взаимодействия. Мы можем изменить внутреннюю энергию системы, производя *работу* над ней (например, сжимая газ поршнем), нагревая или охлаждая, проводя химический процесс, *Внутренняя энергия изолированной системы постоянна*.

Если система взаимодействует с окружающей средой, рассматривать только U обычно недостаточно.

Прежде всего, надо обратить внимание на количество теплоты Q , которое получает или теряет система в ходе процесса. Допустим, система *поглощает* тепло. Это тепло расходуется на *повышение* внутренней энергии системы ΔU и *совершение работы* A против внешних сил (**первое начало термодинамики**). Обычно рассматривается работа расширения газа $A=p\cdot\Delta V$, и тогда $-Q=\Delta U+p\cdot\Delta V$.

Если обмен энергией происходит при постоянном давлении (в изобарных условиях), то $-Q_p = \Delta U + p \cdot \Delta V = U_2 - U_1 + p \cdot (V_2 - V_1) = (U_2 + p \cdot V_2) - (U_1 + p \cdot V_1) = H_2 - H_1 = \Delta H$.

Величина $H = U + p \cdot V$ называется *энтальпией* или теплосодержанием системы. Энтальпия, в отличие от внутренней энергии, учитывает работу расширения или сжатия газа. Если в ходе процесса тепло выделяется ($Q_p > 0$, *экзотермический процесс*), то $\Delta H < 0$. Если тепло поглощается (*эндотермический процесс*), $\Delta H > 0$.

Пример процесса, идущего с поглощением тепла – растворение в воде роданида калия KSCN. Процесс, идущий с выделением тепла: разбавление водой серной кислоты H₂SO₄. Тепловые эффекты указывают, что растворение – химический процесс, а не простое механическое перемешивание веществ.

Если тепло поступает в систему при постоянной температуре (например, кипение жидкости), то $Q_T = T \cdot \Delta S$.

Величина S называется *энтропией* или степенью беспорядка системы. Сообщаемое тепло всегда увеличивает беспорядок в системе. Энтропия жидкостей больше, чем у твёрдых веществ. Энтропия всегда возрастает при плавлении, кипении и образовании разбавленных растворов. Особенно большой энтропией обладают газы, так как в них все молекулы движутся беспорядочно. Энтропия отвечает поступательному, колебательному и вращательному движению молекул и атомов, а также дефектам (нарушениям структур) твёрдых веществ.

Энтропия идеального кристалла при температуре 0 К равна нулю (третье начало термодинамики). В изолированной системе энтропия может повышаться, пока не достигнет максимально возможного значения. Другими словами, *в природе идут самопроизвольно только процессы увеличения энтропии (второе начало термодинамики)*.

Значения энтропии, внутренней энергии и энтальпии системы в данный момент времени определяются только параметрами состояния системы в этот момент. Подобные величины называют в термодинамике **функциями состояния**.

1. ТЕРМОХИМИЯ

Изученная нами энтальпия H широко применяется для расчётов тепловых эффектов химических реакций – *термохимии*.

Основным в термохимии является **закон Гесса**:

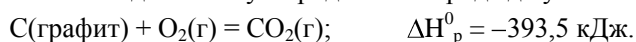
изменение энтальпии системы в результате реакции не зависит от пути протекания реакции, а зависит только от начального и конечного состояния системы.

Закон Гесса позволяет складывать и вычитать термохимические уравнения (уравнение реакции вместе с тепловым эффектом). Важно, что он позволяет рассчитывать тепловые эффекты реакций, не проводя их!

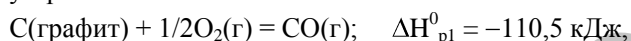
Обычно все изменения энтальпии рассматривают при условии, что в начале и в конце процесса система находится при стандартных давлении и температуре. Рассматриваемое вещество берётся в количестве 1 моль. Тогда говорят о стандартных энтальпиях.

ПРИМЕР. Поясним идею закона Гесса.

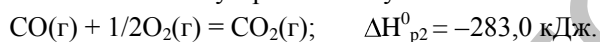
Сожжём один моль углерода в кислороде до углекислого газа:



А теперь проведём эту реакцию в две стадии – сначала окислим углерод в угарный газ:



а потом окислим угарный газ в углекислый:



Коэффициент 1/2 здесь не означает дробного числа молекул. Его, как и все коэффициенты в термохимических уравнениях, следует считать равным числу молей. Указывается также агрегатное состояние вещества, а для твёрдых – тип структуры (*аллотропная или полиморфная модификация*).

Итак, видно, что при разбиении реакции на стадии её суммарный тепловой эффект не изменяется:

$$\Delta H_{\text{p}} = \Delta H_{\text{p1}} + \Delta H_{\text{p2}}.$$

В такой форме закон и был сформулирован Гессом.

Чтобы применять закон Гесса, для химических веществ вводят следующие ниже стандартные характеристики.

Стандартной энтальпией образования вещества ΔH_{f}^0 называется изменение энтальпии в процессе получения одного моля вещества из простых веществ.

Для простых веществ полагается $\Delta H_{\text{f}}^0 = 0$. Если один элемент образует несколько простых веществ, выбирают наиболее доступное и устойчивое в стандартных условиях (углерод – в форме графита, а не алмаза, кислород – в форме O_2 , а не озона O_3).

Прочные сложные вещества обычно имеют сильно отрицательную энтальпию образования (вода, кварц, оксид алюминия Al_2O_3 , оксид циркония ZrO_2 , фторид кальция CaF_2). Они легко образуются из простых веществ, процесс идёт с выделением тепла. У непрочных веществ $\Delta H_f^0 > 0$ (оксиды золота Au_2O , Au_2O_3). Их нельзя получить прямой реакцией простых веществ.

Обычно пользуются **следствиями из закона Гесса**:

- 1) в результате кругового процесса (когда система в конце возвращается в исходное состояние) энтальпия не изменяется: $\Delta H = 0$;
- 2) изменение энтальпии в ходе обратной реакции противоположно её изменению в ходе прямой реакции: $\Delta H_{\leftarrow} = -\Delta H_{\rightarrow}$;
- 3) изменение энтальпии в ходе реакции равно сумме энтальпий образования продуктов реакции минус сумма энтальпий образования исходных веществ: $\Delta H^0_{\text{реакции}} = \sum \Delta H^0_{f, \text{продуктов}} - \sum \Delta H^0_{f, \text{исходных веществ}}$;

Стандартной энтальпией атомизации вещества ΔH^0_a называется изменение энтальпии в процессе полного разрыва всех химических связей в одном моле вещества с образованием газа из нейтральных не взаимодействующих атомов. Другими словами, это – энтальпия образования одноатомных газов. Если известны ΔH^0_a простых веществ, то для сложных они могут быть рассчитаны по энтальпиям образования. Обычно ΔH^0_a простых веществ выражают на 1 моль атомов.

У инертных газов $\Delta H^0_a = 0$, у остальных веществ эта величина положительна. Чем больше ΔH^0_a , тем прочнее связи в веществе (графит, корунд).

Аналогично энтальпии, могут быть найдены изменения в ходе реакций и других функций состояния, например, энтропии.

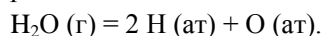
Следует, однако, помнить, что, согласно третьему началу термодинамики, энтропии простых веществ в стандартных условиях не равны нулю.

Энтальпии реакций, в том числе, образования или атомизации, могут быть найдены экспериментально. Для этого реакции проводят в приборах, изолированных от окружающей среды. Тщательно измеряют изменение температуры, и, зная теплоёмкости реагентов и прибора, рассчитывают общий тепловой эффект. Теплоёмкости предварительно также определяют экспериментально.

Теплоёмкостью называют количество тепла, необходимое для нагревания предмета или некоторой массы вещества на один градус. Часто используют удельную теплоёмкость (вещество берётся в количестве 1 грамм или 1 килограмм) и молярную теплоёмкость (вещество берётся в количестве 1 моль). Например, для воды удельная теплоёмкость = 4,18 Дж/(моль·К).

Энтальпии образования и атомизации используют для расчёта прочности химической связи.

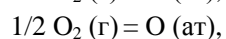
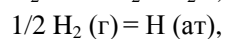
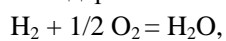
ПРИМЕР. Рассчитаем энергию связи Н–О в воде. Для этого нужно найти ΔH реакции:



По следствию из закона Гесса получим:

$$\Delta H_{\text{р}} = \Delta H_{\text{а}}^0(\text{H}_2\text{O}) = 2\Delta H_{\text{а}}^0(\text{H}) + \Delta H_{\text{а}}^0(\text{O}) - \Delta H_{\text{ф}}^0(\text{H}_2\text{O})$$

Стандартные энтальпии образования и атомизации равны:



$$\Delta H_{\text{ф}}^0(\text{H}_2\text{O}, \text{г}) = -241,8 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{а}}^0(\text{H}) = 218,0 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{а}}^0(\text{O}) = 249,2 \text{ кДж/моль}.$$

Репозиторий ВГУ

Подставим числа:

$$\Delta H_p = 436,0 + 249,2 + 241,8 = 927,0 \text{ кДж/моль.}$$

Атомизация газообразной воды представляет собой разрыв двух связей Н–О. Поэтому энергия одного моля связей составляет $927,0/2 = 463,5$ кДж/моль, а энергия одной связи получается делением на число Авогадро: $463,5 \cdot 10^{+3}$ Дж/моль / $6,02 \cdot 10^{+23}$ моль⁻¹ = $7,7 \cdot 10^{-19}$ Дж.

Пользуясь термохимическими данными, можно сказать, насколько точно выполняется в химических реакциях закон сохранения массы. Связь между массой и энергией даёт **уравнение Эйнштейна:**

$$E = m \cdot c^2,$$

где c – скорость света ($3 \cdot 10^{+8}$ м/с).

Для химических реакций перепишем его в виде:

$$\Delta H = \Delta m \cdot c^2;$$

Величина Δm называется *дефектом массы*. Для рассмотренной выше реакции сгорания 1 моля водорода (2 г) в кислороде (его полмоля составят 16 г) с получением 1 моля воды (18 г):

$$\Delta m = -241,8 \cdot 10^{+3} \text{ Дж} / 9 \cdot 10^{+16} \text{ (м/с)}^2 = -2,69 \cdot 10^{-12} \text{ кг}$$

или $-2,69 \cdot 10^{-12} \text{ кг} / 0,018 \text{ кг} \cdot 100\% = -1,49 \cdot 10^{-10} \%$.

Это столь ничтожное изменение массы, что его нельзя измерить никакими весами. Так как тепловые эффекты других химических реакций того же порядка, дефектом массы мы пренебрегаем и делаем вывод: *масса продуктов химической реакции равна массе исходных веществ*. Это и есть **закон сохранения массы**.

В ядерных реакциях дефект массы в тысячи раз больше, но тоже весьма мал.

2. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

Химическая кинетика – это учение о скорости и механизме химических реакций.

Её интересует, как быстро расходуются исходные вещества и возникают продукты реакции, по какому пути идёт реакция, то есть к какому конечному продукту через какие промежуточные.

Это похоже на автобус или поезд – нас интересуют дорога, промежуточные станции, скорость движения, конечный пункт.

Скоростью химической реакции (СХР) называют изменение количества продукта реакции в единицу времени:

$$v = \Delta n_{\text{прод}} / \Delta t.$$

Размерность v при этом: $[v]=\text{моль/с}$. Можно контролировать СХР и по исходным веществам. Тогда: $v=-\Delta n_{\text{исх}}/\Delta\tau$, так как скорость должна быть величиной положительной, а исходные вещества расходуется, то есть $\Delta n < 0$.

Часто рассматривают *реакции, идущие в особых условиях*:

1) в однородной, иначе говоря, в *гомогенной среде* (газовая смесь, раствор); в этом случае определяют *объёмную СХР* как изменение молярной объёмной концентрации вещества в единицу времени:

$$v_{\text{гом.}} = 1/V \cdot \Delta n_{\text{прод}} / \Delta\tau = \Delta C_{\text{прод}} / \Delta\tau \quad (\text{при } V = \text{const});$$

здесь V – объём реакционной смеси, C – молярная концентрация, то есть число молей вещества в единице объёма; обычные единицы измерения C : моль/л, моль/м³; а размерность СХР: $[v_{\text{гом.}}]=\text{моль}/(\text{л}\cdot\text{с})$;

гомогенные реакции могут проходить быстро, так как в газе и жидкости легко происходит взаимное перемещение частиц – за доли секунды проходят реакции обмена в растворах или взрыв смеси водорода и кислорода;

2) на границе раздела фаз (*гетерогенные реакции*); одна из фаз может быть жидкостью или газом, другая обычно твёрдая;

в гетерогенных реакциях перемещение реагентов и продуктов реакции затрудняется и они обычно идут медленно – взаимодействие силикатных горных пород с водой может длиться тысячелетиями.

Скорость химических реакций зависит:

1) *от природы реагентов*; в химическом строении реагентов основным фактором является энергия разрыва наименее прочных связей, а также энергия удаления или присоединения электронов;

2) *от концентрации исходных веществ*; может влиять также содержание продуктов реакции; с повышением концентрации СХР обычно возрастает, ведь частицы реагентов чаще сталкиваются; *для реакций с участием газов концентрация пропорциональна давлению: $C = n/V = p/(R \cdot T)$* , поэтому СХР зависит и от давления;

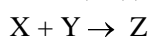
3) *от температуры*; с повышением температуры скорость большинства реакций резко возрастает, так как быстро увеличивается число частиц с высокой энергией столкновения;

4) *от скорости подвода реагентов и отвода продуктов на границе фаз гетерогенной реакции*; в стационарных состояниях гетерогенные реакции обычно идут медленно, а измельчение и перемешивание сильно их ускоряет; порошки реагируют быстро, а крупные куски и монокристаллы – долго;

5) *от присутствия в системе некоторых нерасходуемых веществ*; они могут замедлять реакцию – это *ингибиторы*, и ускорять реакцию – *катализаторы*.

Химические реакции обычно идут во много стадий.

Рассмотрим пока простейший случай: представим, что гомогенная реакция вообще идёт всего в одну стадию, например, по схеме:



(буквы здесь условно отражают три разных вещества). В этом случае выполняется **закон действия масс (ЗДМ)**:

при постоянной температуре скорость одностадийной гомогенной химической реакции пропорциональна концентрации каждого из реагентов:

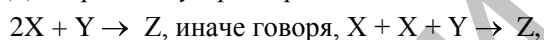
$$v = k \cdot C_x \cdot C_y.$$

Величина **k** называется *константой скорости*. Она равна скорости при единичных концентрациях. **k** зависит от температуры и природы реагентов и всех прочих факторов, кроме концентраций. Так как реакция гомогенная и размерность СХР моль/(л·с), то размерность **k** для рассмотренной реакции будет л/(моль·с).

ЗДМ объясняется тем, что для реакции между частицами они должны столкнуться. *Число частиц, участвующих в одной стадии, называют молекулярностью реакции.*

Данная реакция является, как говорят, *бимолекулярной* (в элементарной стадии участвуют две частицы: одна – X и другая – Y). Молекулярность одностадийной реакции обычно равна 1 или 2, реже 3. Одновременное столкновение четырёх частиц совсем маловероятно.

Для *тримолекулярной* реакции



закон действия масс выглядит так:

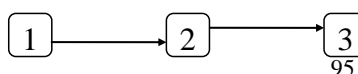
$$v = k \cdot C_x \cdot C_x \cdot C_y = k \cdot C_x^2 \cdot C_y,$$

то есть коэффициент в уравнении реакции превращается в показатель степени в формуле для СХР.

Сложная реакция может протекать по последовательному (эстафетному) механизму, и с разветвлениями. С участием одних и тех же реагентов могут получаться разные продукты.

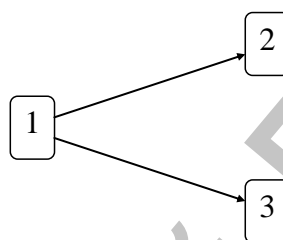
Сложные реакции и гетерогенные реакции не могут быть описаны моделью простых столкновений.

Схема последовательной реакции:



Сначала вещества 1 превращаются в вещества 2, потом вещества 2 – в вещества 3. Так, при окислении медного провода (Cu) кислородом воздуха сначала получается Cu_2O , а потом – CuO .

Схема *параллельной* реакции:



Вещества 1 одновременно превращаются и в вещества 2, и в вещества 3. Так, из сахара при брожении могут получиться: а) этиловый спирт, б) молочная кислота, в) уксусная кислота, г) ацетон и формальдегид.

В многостадийной реакции скорости "бегунов" в эстафете (стадий) могут различаться в миллионы раз. *Как быстро дойдёт реакция до финиша, зависит в основном от самой медленной стадии; её называют лимитирующей.* В ней могут участвовать не все исходные вещества и произвольные промежуточные продукты.

Поэтому зависимость общей скорости от концентрации исходных веществ (реагентов) может и не подчиняться закону действия масс. Однако лимитирующие стадии часто связаны с ослаблением связи именно в исходных веществах, а не в малопрочных промежуточных продуктах. Поэтому и для многостадийных реакций скорость обычно всё же увеличивается с ростом концентрации исходных веществ.

Запишем реакцию в произвольном виде:

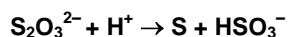


Для неё может выполняться так называемый **кинетический** или обобщённый **закон действия масс**:

$$v = k \cdot C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \cdot \dots$$

В отличие от простой одностадийной реакции, α и β не обязательно равны a и b соответственно, а могут быть любыми числами, в том числе дробными и отрицательными. Величина $p = \alpha + \beta + \dots$ называется **порядком сложной реакции**. Она соответствует молекулярности простой реакции.

Например, взаимодействие тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с серной кислотой с образованием серы проходит в очень много стадий. Суммарное уравнение выглядит примерно так:



Хотя это уравнение и не отражает сложности процесса, мы можем ясно наблюдать, что при повышении концентрации тиосульфата скорость реакции возрастает.

Обратимся к температурной зависимости СХР.

С повышением температуры число столкновений частиц увеличивается (примерно на 1% на каждые 10 градусов). Однако обычно СХР растёт значительно быстрее.

Для многих реакций действует **правило Вант-Гоффа** -

с повышением температуры на каждые 10 градусов скорости многих химических реакций увеличиваются в 2-4 раза:

$$v_2/v_1 = \gamma^{(t_2-t_1)/10}.$$

Число γ называют *температурным коэффициентом* реакции Вант-Гоффа.

ЗАДАЧА. Как изменится скорость реакции, если систему с коэффициентом Вант-Гоффа 3 нагреть от 20 до 60 °С?

РЕШЕНИЕ. $v_2/v_1 = 3^{(60-20)/10} = 3^4 = 81$.

ОТВЕТ: увеличится в 81 раз.

Для объяснения также используются модели столкновений в гомогенной среде.

Считается, что *частицы реагируют не при всяком столкновении*, а только если энергия столкновения достаточна, чтобы преодолеть некоторый барьер, величина которого обычно в районе 30–200 кДж/моль. Его называют **энергией активации** $E_{\text{акт}}$. Необходимо ослабить старые химические связи, образовать новые, а потом полностью разорвать ненужные. Промежуточное, частично разрушенное состояние веществ называют **активным комплексом**.

Типичная энергия активации в десятки раз ниже энтальпии атомизации реагентов и даже часто заметно ниже энергии отдельной связи. Это *указывает на сохранение при активации большинства связей*.

Эти представления приводят к следующему уравнению для *температурной*

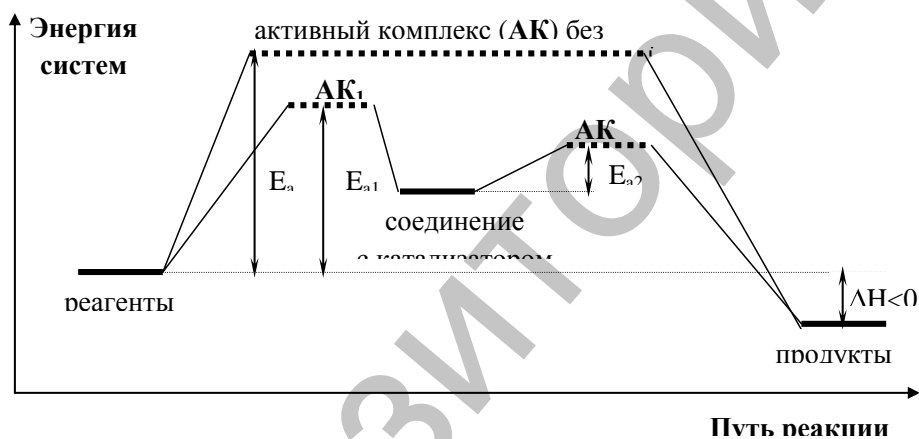
зависимости константы скорости реакции:

$$k = A \cdot e^{-E_{\text{акт}}/(R \cdot T)} \text{ или } k = \ln A - \frac{E_{\text{акт}}}{R \cdot T}.$$

где $e=2,718...$ – основание натуральных логарифмов, R – газовая постоянная, A – константа, не зависящая от T . Его называют **уравнением Аррениуса**.

Вблизи комнатной температуры коэффициенту Вант-Гоффа 2 отвечает типичная энергия активации в 50 кДж/моль.

Влияние катализатора сводится к снижению энергии активации. Катализатор образует нестойкие соединения с реагентами и изменяет природу лимитирующей стадии. На энергетической диаграмме показан *гомогенный катализ* (реакция в газе или растворе). Процесс разбивается на 2 стадии, с энергиями активации E_{a1} и E_{a2} и активными комплексами AK_1 и AK_2 . В случае ингибитора AK_2 лежит выше по энергии, чем AK .



3. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

В химии принято считать, что *любой процесс может идти не только в прямом, но и в обратном направлении*, иначе говоря, **обратим**.

Например, при 300–400°C известь (оксид кальция) быстро реагирует с углекислым газом. Образуется карбонат кальция. Если, наоборот, карбонат кальция (известняк) прокалить при 1000°C, он разложится на известь и углекислый газ. При температуре около 900°C в закрытой системе прямой и обратный процесс идут одновременно и примерно с одинаковой скоростью. Сосуществуют продукты реакции и исходные вещества.

В уравнениях реакций обратимость показывают двумя стрелками вместо равенства:



Система, в которой установились неизменные во времени концентрации реагентов и продуктов и выровнялись температура и давление, называется **равновесной**. В гетерогенной системе при этом ещё устанавливаются одинаковые концентрации компонентов в каждой фазе.

Равновесие принято описывать термодинамически и кинетически.

Сначала рассмотрим ещё одну важную функцию состояния – **энергию Гиббса G**. Она даёт определение:

$$G = H - T \cdot S.$$

Если реакции проводятся при постоянном давлении и температуре, то самопроизвольно происходят процессы, которые сопровождаются уменьшением энергии Гиббса ($\Delta G < 0$). Точно так же мячик, лежащий на горке, самопроизвольно скатывается в долину или ямку. Процесс идёт до достижения самого глубокого минимума G.

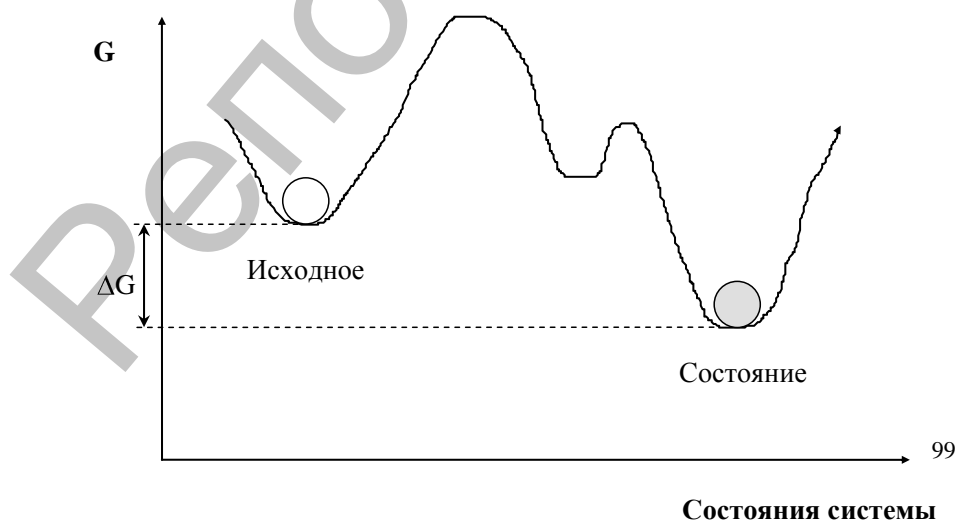
Обычно записывают такое выражение для энергии Гиббса:

$$\Delta G^\circ \approx \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ,$$

а в качестве ΔH° и ΔS° рассматривают изменение стандартных величин.

Это уравнение позволяет оценить возможность самопроизвольного протекания процесса при разных температурах (давление обычно считается атмосферным). Возможны 4 варианта:

- $\Delta H^\circ < 0, \Delta S^\circ > 0$; тогда $\Delta G^\circ < 0$ при любых T;
- $\Delta H^\circ < 0, \Delta S^\circ < 0$; тогда $\Delta G^\circ < 0$ при низких T (пренебрегаем вторым слагаемым);
- $\Delta H^\circ > 0, \Delta S^\circ > 0$; тогда $\Delta G^\circ < 0$ при высоких T (пренебрегаем первым слагаемым);
- $\Delta H^\circ > 0, \Delta S^\circ < 0$; тогда при любых T будет $\Delta G^\circ > 0$.



Пользуясь следствием из закона Гесса, рассчитаем ΔH° и ΔS° реакции разложения известняка.

Вещество	ΔH° образования, кДж/моль	ΔS° образования, кДж/(моль·К)
CaCO ₃	-1207,0	0,0887
CaO	-635,5	0,0397
CO ₂	-293,5	0,2137

По этим данным получаем ΔH° разложения = +178,0 кДж/моль, ΔS° разложения = +0,1647 кДж/(моль·К). Поэтому ожидается, что реакция возможна только при высоких температурах.

Действительно, при 25°C (298 К) $\Delta G^{\circ} = +128,92$ кДж/моль, а при 1000°C (1273 К) $\Delta G^{\circ} = 31,66$ кДж/моль.

Вернёмся к описанию равновесия.

Итак, с точки зрения термодинамики, при постоянном давлении и температуре равновесию отвечает минимум энергии Гиббса.

В кинетике считают, что в состоянии равновесия выравниваются скорости прямой и обратной реакций.

Рассмотрим реакцию обмена в водном растворе:



В сокращённом ионном виде она выглядит так:

Ион $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ имеет интенсивный красный цвет, остальные вещества бесцветны.

По закону действия масс, скорость для прямой реакции: $v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} \cdot C_{\text{FeCl}^{2+}} \cdot C_{\text{SCN}^{-}}$; для обратной – $v_{\leftarrow} = k_{\leftarrow} \cdot C_{\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}} \cdot C_{\text{Cl}^{-}}$.

При равновесии:

Величина K_p называется **константой равновесия** реакции. Она выражает

$$v_{\rightarrow} = v_{\leftarrow}; \quad k_{\rightarrow}/k_{\leftarrow} = K_p \frac{C_{\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}} \cdot C_{\text{Cl}^{-}}}{C_{\text{FeCl}^{2+}} \cdot C_{\text{SCN}^{-}}}$$

соотношение между равновесными концентрациями продуктов реакции (произведение в числителе) и исходных веществ (произведение в знаменателе).

Для газообразных веществ принято концентрации заменять парциальным давлением. Это родственные величины. Из уравнений $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ и $C = n/V$ получаем $C = p/(R \cdot T)$ и $p = C \cdot R \cdot T$.

Для гетерогенных реакций в константу равновесия, как и в закон действия масс, входят только концентрации веществ, находящихся в жидкой фазе, или парциальные давления веществ, находящихся в газообразной фазе.

Поэтому, например, над известняком при каждой температуре своё вполне определённое давление CO_2 :



$$K_p = p_{\text{CO}_2}.$$

Мы подробно изучим несколько разновидностей констант равновесия в теме "Растворы".

Константа равновесия, как и константа скорости, не зависит от концентраций, но зависит от температуры. Катализаторы на константу равновесия не влияют, однако они ускоряют достижение равновесия.

Существует связь между константой равновесия реакции при данных давлении и температуре и стандартным изменением в ходе неё энергии Гиббса:

$$K_p = e^{-\Delta G^0/(R \cdot T)} \text{ или } \ln K_p = -\Delta G^0/(R \cdot T).$$

Если $K_p \gg 1$, то в равновесной смеси сильно преобладают продукты реакции, исходных веществ практически не остаётся, а $\Delta G^0 < 0$. Если $K_p \ll 1$, то $\Delta G^0 > 0$ и реакция практически не идёт (в равновесной смеси сильно преобладают исходные вещества).

В теории равновесий важнейшее место занимает **принцип Ле-Шателье**: если на систему, находящуюся в равновесии, оказывается внешнее воздействие, в ней усиливается процесс, ослабляющий это воздействие.

Например, при нагревании усиливается эндотермическая реакция и в новом равновесии будет больше продуктов этой реакции. При охлаждении, напротив, усиливается экзотермическая реакция. Например, бурый газ NO_2 превращается в бесцветный газ N_2O_4 с выделением тепла. Около 0°C в равновесной смеси преобладает N_2O_4 , а около 100°C – NO_2 .



По значениям ΔG^0 реакции разложения известняка при разных температурах оценим константы равновесия. При 25°C $\Delta G^0 = +128,92$ кДж/моль и $K_p = 2,528 \cdot 10^{-23}$. При 1000°C $\Delta G^0 = 31,66$ кДж/моль и $K_p = 19,92$. Для этой реакции K_p отвечает давлению углекислого газа в атмосферах.

Реакции с участием газов обычно весьма чувствительны к давлению. *При повышении давления, по принципу Ле-Шателье, усиливается реакция, идущая со снижением объёма и наоборот.* Рассмотренная реакция с оксидами азота приводит к уменьшению объёма (из двух молей исходного газа получается 1 моль газа-продукта), поэтому при повышении давления в равновесной смеси становится больше N_2O_4 .

При увеличении концентрации одного из веществ усиливается реакция, в которой это вещество расходуется. Если это исходное вещество, то усиливается прямая реакция, и в новом равновесии становится больше продуктов реакции. Так влияет на приведённое равновесие с солями железа добавка в систему $FeCl_3$ или $KSCN$. Если добавить продукт реакции (KCl , точнее, Cl^-), усилится обратная реакция, в результате чего окраска ослабевает (расходуется $Fe(SCN)^{2+}$).

*Количество фаз, которые могут находиться в равновесии, ограничено, что выражается **правилом фаз Гиббса:***

$$C + \Phi = K + \Pi.$$

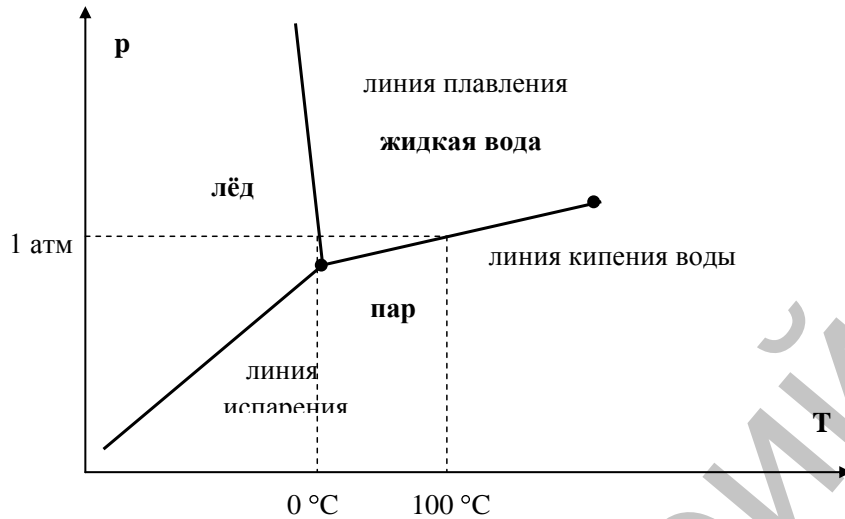
Здесь Φ – число фаз, K – число компонентов, Π – число параметров состояния, определяющих равновесие (обычно, это – температура и давление, $\Pi=2$), C – число степеней свободы (число параметров, которые могут изменяться без изменения числа фаз, $C \geq 0$).

На представленной *диаграмме состояния* воды ($K=1$, $\Pi=2$) есть такие объекты: двумерные области ($C=2$), где в равновесии находится одна фаза (*поля льда, жидкой воды и пара*);

линии ($C=1$), где в равновесии находятся 2 фазы (линии плавления льда, кипения воды и испарения льда);

тройная точка ($C=0$), где в равновесии находятся 3 фазы;

критическая точка (ею справа обрывается линия кипения); в этой точке исчезает различие между жидкостью и паром.



На диаграмме состояния углерода С есть поля графита, алмаза, жидкого и газообразного углерода.

Диаграмма кремнезёма SiO_2 включает поля кварца, тридимита, кристобалита, коэсита, стишовита, а также жидкости и пара.

Такие модификации, как алмаз или стишовит являются термодинамически стабильными только в области высоких температур и/или давлений. Но их удаётся сохранить и вблизи стандартных условий, если быстро снизить температуру и давление. В исторической геологии, пользуясь полиморфизмом, устанавливают температуру и давление в момент формирования горной породы.

Лекция 4 ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ

1. Сведения о растворах

1.1. Определение раствора

Растворы весьма распространены в природе, технике, организмах человека и животных, с ними мы сталкиваемся повседневно и повсюду. Это и вода морей, океанов рек, озер, воздух, которым мы дышим, металлические сплавы, используемые в авиации и космической технике, автомобилестроении, энергетике – чугун, сталь, бронзы, латунь, дюралюминий, электрон.

Еще в средние века алхимикам хорошо было известно правило: “*Similia similibus solvuntur*”, что означает “Подобное растворяется в подобном”. В описаниях химических процессов они всегда указывали концентрации и способы приготовления исходных растворов. *Растворами называют* гомогенные фазы, состав и свойства которых может изменяться в определенных, часто весьма широких пределах. Все газовые смеси, включая воздушную атмосферу, являются истинными растворами со свойствами, близкими к идеальным.

Систематическое изучение свойств растворов в зависимости от их составов началось лишь во второй половине XIX-го века. Так своё исследование, выполненное в 1861г. молодой Д.И. Менделеев представил в качестве докторской диссертации на тему “О соединении спирта с водой”. В этой работе Д.И. Менделеев тщательно измерил удельные объемы водно-этанольных растворов и обнаружил на их производных по концентрации экстремумы, отвечающие гидратам спирта целочисленного состава. На этом основании Д.И. Менделеев обосновал так называемую химическую точку зрения на растворы, в соответствии с которой все растворы рассматривались как смеси различных соединений растворителя и растворенного вещества.

Полярно противоположная точка зрения на растворы, получившая название физической теории растворов, была развита в работах целой плеяды скандинавских физико-химиков: Я. Х. Вант-Гофф, С.А. Аррениус, В. Ф. Оствальд и др.

Якоб Вант-Гофф пришел к выводу о полной аналогии свойств разбавленных растворов свойствам газов, о применимости к ним основных газовых законов и распространил эти представления на твердые растворы. Тем самым он полностью отрицал химические взаимодействия между компонентами растворов.

Сванте Аррениус в 1887г. разработал и всесторонне обосновал теорию электролитической диссоциации, основные положения которой не потеряли своей актуальности до настоящего времени.

Вильгельм Оствальд в 80-х годах XIX-го века развил основные положения теории электролитической диссоциации и создал на ее основе теорию кислотно-основного катализа водородными и гидроксильными ионами. Таким образом, к концу прошлого века была создана теория разбавленных растворов электролитов.

Независимо друг от друга два российских физико-химика И.А. Каблуков и В.А. Кистяковский в 1891г. выдвинули идею об особых видах взаимодействия между ионами и молекулами растворителя. Это явление получило название сольватации (в случае воды – гидратации).

1.2. Способы выражения концентрации (состава) растворов

Концентрация растворов выражается отношением массы, числа молей или числа эквивалентов растворенного вещества, приходящегося на массу, общее количество молей или объем всего раствора или только растворителя. *Растворенными веществами* при одинаковом агрегатном состоянии компонентов обычно считаются компоненты, находящиеся в недостатке, в то время как компонент, находящийся в избытке, считается *растворителем*. *При разных агрегатных состояниях компонентов* раствора *растворителем* обычно считается компонент, агрегатное состояние которого совпадает с агрегатным состоянием раствора. Например, в случае жидких растворов твердых и газообразных веществ растворителем всегда считается жидкий компонент, независимо от концентрации растворенных веществ, которая часто превышает 50 масс. %.

Из определения видно, что способов выражения концентрации раствора может быть не менее 18. Однако практическое применение в технике и лабораторной практике нашли лишь следующие способы:

1. *Процентная концентрация* – отношение массы растворенного вещества m_v к общей массе раствора m_Σ :

$$C_{\%} = \frac{m_v}{m_\Sigma} \cdot 100\%.$$

Например, 20% раствор Na_2SO_4 содержит 20 г Na_2SO_4 и 80 г H_2O .

Этот способ широко распространен в технике и в быту ввиду удобства приготовления, разбавления растворов, а также практических расчетов и пересчетов в другие способы выражения концентрации. Недостатком метода является необходимость пересчета в мольные способы выражения концентрации при аналитических и стехиометрических расчетах по химическим формулам веществ и схемам химических реакций.

2. *Молярная концентрация (молярность)* – число молей растворенного вещества n_v , содержащихся в объеме раствора:

$C_M = M = \frac{n_b}{V_p}$ [моль/м³ или моль/л], где V_p – объём раствора, м³ или л.

Пример: 1М раствор H_2SO_4 содержит в каждом литре 1 моль H_2SO_4 или 98г.

Это наиболее распространенный способ выражения концентрации жидких растворов в аналитической и препаративной химии, так как он предполагает быстрое приготовление растворов в мерных колбах путем добавления растворителя к определенному количеству известного раствора (так называемой аликвоте) до некоторого фиксированного объема. К недостаткам метода следует отнести низкую точность приготовления растворов (измерение объемов обычно производится с точностью в несколько процентов, в то время как взвешивание имеет точность не хуже сотых долей процентов), а также изменение молярности приготовленных растворов с изменением температуры ввиду их термического расширения.

3. *Нормальная концентрация (нормальность)* – число эквивалентов растворенного вещества z_b , содержащихся в объёме раствора V_p :

$$C_H = N = \frac{z_b}{V_p} \text{ [г-экв/м}^3 \text{ или г-экв/л].}$$

Пример: 1N раствор H_2SO_4 содержит в каждом литре 1 эквивалент или 49 г H_2SO_4 .

По сравнению с молярностью нормальность раствора имеет то важное преимущество, что при одинаковых нормальностях реагирующих растворов объёмы реагирующих растворов всегда равны, так как содержат одинаковое количество эквивалентов, а вещества реагируют в эквивалентных отношениях. Вместе с тем, нормальности растворов годятся только для однотипных реакций, так как каждое вещество имеет различные эквиваленты в различных реакциях.

4. *Молярная концентрация (молярность)* - число молей растворенного вещества n_b , содержащихся в 1кг растворителя ($m_a = 1\text{кг} = 1000\text{г}$):

$$C_m = m = \frac{n_b}{m_a} \text{ [моль/кг или моль/1000 г].}$$

Пример: 1м водный раствор H_2SO_4 содержит в каждом килограмме воды 1 моль H_2SO_4 (или 98 г H_2SO_4).

Этот способ выражения концентрации широко применяется в теории растворов, особенно растворов электролитов, ввиду его независимости от температуры и возможности приготовления растворов с высокой точностью выражения концентрации. По этим причинам все современные справочники

по растворам электролитов обычно используют моляльный способ выражения концентрации. Вся стандартизация электродных потенциалов, рН, активностей, растворимостей и других термодинамических свойств растворов приведена к единице моляльности. К недостаткам способа относится необходимость пересчета количества вещества, приходящегося на 1 кг растворителя, на массу или объем всего раствора.

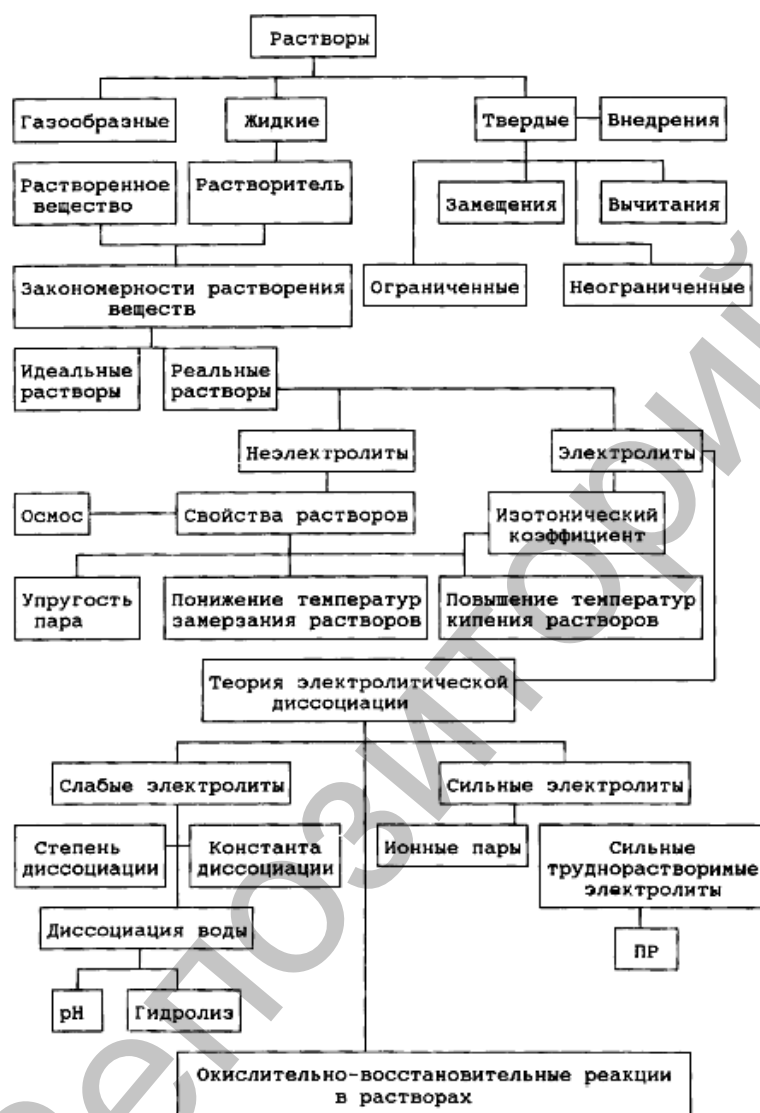
5. *Молярная доля* – отношение числа молей растворенного вещества n_b к общему количеству молей раствора n_Σ :

$$N_p = \frac{n_b}{n_\Sigma}, \text{ где } n_\Sigma = n_b + n_a, \text{ где } n_a \text{ – число молей растворителя.}$$

Пример: водный раствор H_2SO_4 с молярной долей 0,2 содержит 1 моль H_2SO_4 и 4 моль H_2O .

Этот способ выражения концентрации широко распространен в физической химии, так как прямо указывает на концентрацию частиц компонента в смеси частиц, независимо от природы и массы самих частиц. К недостаткам метода следует отнести крайне низкие численные значения ввиду обычно наблюдающегося огромного избытка легких молекул растворителя в практической области концентраций, а также неудобство при практическом применении, связанное с необходимостью пересчета в единицы массы через соответствующие молекулярные массы.

1.3. Классификация растворов



1. **Идеальные растворы.** Физической моделью идеального раствора является совокупность невзаимодействующих частиц, имеющая объем, аддитивно складывающийся из объемов отдельных компонентов. Наиболее важными свойствами идеальных растворов являются: а) Идеальные растворы

образуются из чистых компонентов, находящихся в том же агрегатном состоянии, что и раствор, атермально, т.е. без теплового эффекта. б) Объем идеального раствора, образованного из чистых компонентов, находящихся в том же агрегатном состоянии, что и раствор, аддитивно складывается из объемов отдельных компонентов. Основное назначение концепции идеальных растворов – служить эталоном, с которым сравниваются реальные растворы. Все свойства идеальных растворов, в отличие от реальных, легко рассчитываются исходя только из их концентрации и свойств отдельных компонентов.

2. **Предельно разбавленные растворы.** Предельно разбавленным (п.р.) раствором называют раствор, в котором свойства растворителя практически остались неизменными по сравнению с чистым растворителем ввиду низкой концентрации раствора, в то время как свойства растворенного вещества могут очень сильно отличаться от его свойств в чистом виде ввиду попадания в среду растворителя. Свойствами п.р. растворов обладают обычно все разбавленные растворы вплоть до определенной концентрации, характерной для каждой системы. Чем ближе свойства компонентов, тем до более высокой концентрации сохраняют их растворы свойства п.р. растворов. Для растворов электролитов этот предел очень низок, так как ионы заметно изменяют свойства растворителя уже при миллимолярных концентрациях.

3. **Реальные растворы.** Различные свойства реальных растворов в той или иной степени отклоняются от идеальных (например, термодинамические). Для адекватного описания этих отклонений обычно требуются различные физические модели, учитывающие межчастичные парные и коллективные взаимодействия, размеры частиц, расстояния между ними и т.д. В некоторых простейших случаях такие модели приводят к результатам, хорошо совпадающим с экспериментом. Однако наиболее универсальный и полностью формальный способ учета неидеальности компонентов раствора был предложен Г. Льюисом в 1907 г., который сохранил ту же форму выражения химического потенциала компонента в реальном растворе, что и в идеальном, но вместо концентрации компонента использовал в нем активности.

По концентрации растворенного вещества растворы можно подразделить на *концентрированные* (с большой концентрацией растворенного вещества) и *разбавленные* (с малой концентрацией растворенного вещества).

2. Дисперсные системы. Классификация дисперсных систем

Химические процессы, известные с глубокой древности и изучаемые современными химиками и инженерами-технологами, в основном происходят в растворах. Растворы относятся к дисперсным системам.

Под *системой* в химии понимают изолированную часть пространства, заполненную веществом или их совокупностью. *Дисперсными* называют системы, состоящие из дисперсной фазы и дисперсионной среды. *Дисперсная фаза* – мелкие частицы одного или более веществ, а *дисперсионная среда* – вещество, в котором распределены частицы дисперсной фазы. Классификации дисперсных систем основаны на степени дисперсности частиц и стабильности их состояния (табл. 1) или типе агрегатного состояния фазы и среды (табл. 2).

Таблица 1 Дисперсные системы с различным размером частиц дисперсной фазы

Дисперсные системы	Ø частиц дисперсной фазы, (нм)	Устойчивость и однородность (гомогенность) системы
Грубодисперсные (суспензии, эмульсии)	10^2 — 10^4	Неустойчивы, гетерогенны
Коллоидные растворы (тонкодисперсные)	1—100	Устойчивы, микрогетерогенны
Истинные растворы (молекулярно-дисперсные)	~0,1	Очень устойчивы, гомогенны

Таблица 2 Дисперсные системы различного агрегатного состояния

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Примеры
Газ	Газ	Воздух
	Жидкость	Туман, облака (аэрозоли)
	Твердое тело	Дым, пыль (аэрозоли)
Жидкость	Газ	Пены
	Жидкость	Эмульсии (молоко, нефтяные битумные эмульсии, краски, латексные)
	Твердое тело	Глина в воде, лакокрасочные составы
Твердое тело	Газ	Пенобетон, пеностекло, шлак, пемза, пенопласты
	Жидкость	Цеолиты, жемчуг
	Твердое тело	Минералы, сплавы, бетон, ситаллы, керметы

Раствором называют однородную, гомогенную систему переменного состава, состоящую из двух или более компонентов. Общим признаком всех растворов – жидких, твердых и газообразных является их однородность, однофазность, неразличимость одних частиц от других.

Компонентами раствора являются растворитель и растворенное вещество (или вещества), равномерно распределенное в растворителе в виде атомов, ионов и молекул. Растворителем является обычно такое вещество, агрегатное состояние которого и раствора одинаковы. Как правило, оно в системе находится в большом количестве, хотя эти отличия в некоторой степени условны и их следует использовать для разбавленных растворов.

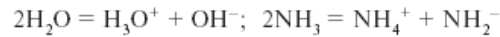
Решение разного рода задач научного и прикладного характера, связанных с проведением процессов в растворах, требует выбора жидкостей с оптимальным комплексом свойств. К ним относят следующие свойства растворителей:

- Температурная устойчивость растворителя.
- Диэлектрическая проницаемость жидкости.
- Степень ионизации молекул растворителя.

Согласно первому пункту вода широко применяется как растворитель многих веществ, если же интервала устойчивости воды недостаточно, то можно выбрать органические и другие растворители.

Полярные жидкости с $\epsilon > 10$ хорошо растворяют себе подобные. Аналогично ϵ изменяется способность к сольватации ионов растворяемых молекул, что содействует переходу и удержанию их в растворе. Наличие водородных связей также содействует этому.

Ионизация молекул растворителя приводит к образованию молекулярных катионов и анионов, сольватирующих ионы растворенного соединения, например процессы диссоциации молекул воды и аммиака таковы:



Ион гидроксония H_3O^+ ассоциируется молекулами воды, образуя при участии водородных связей катионы $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ (в кристаллах) или $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (в растворах).

Как видим, образование растворов существенно зависит от свойств растворителя – жидкой фазы. Жидкое состояние является промежуточным между газообразным и кристаллическим. Близость к газам проявляется в изотропности и текучести (жидкость занимает форму вмещающего ее сосуда). Высокая плотность и трудная сжимаемость сближает их с твердыми телами и подтверждает присутствие в жидкостях значительных сил взаимодействия частиц друг с другом. С понижением температуры увеличивается структурирование жидкости и вблизи температуры кристаллизации жидкости имеют **квазикристаллическое строение**. При повышении температуры связи в ассоциатах ослабляются и степень упорядочения частиц падает, что увеличивает сходство жидкости и газа. При критической температуре разница между ними исчезает.

Различия между жидкостями и кристаллами проявляются в изотропности – физические свойства жидкостей не зависят от направления измерения.

Жидкости испытывают лишь вязкую деформацию, между тем как кристаллы в определенных пределах проявляют упругую деформацию, при которой тело после снятия нагрузки возвращается в исходное состояние.

Таким образом, жидкость в структурном отношении характеризуется подвижным равновесием, связанным с некоторой свободой перемещения частиц.

3. Свойства разбавленных растворов

Важное значение при описании свойств растворов имеет закон Генри: *«Масса газа, растворяющегося при постоянной температуре в данном объёме жидкости, прямо пропорциональна парциальному давлению газа»*. Математически это можно записать так: $C=k \cdot p$, где k – константа Генри, C – массовая концентрация газа в насыщенном растворе. Важнейшим следствием этого закона является то, что *объём газа, растворяющегося при постоянной температуре в данном объёме жидкости, не зависит от его парциального давления*.

Коллигативными свойствами раствора называются свойства, зависящие от концентрации частиц растворенного вещества и мало или совсем не зависящие от природы растворителя. К таким свойствам относят:

- *давление насыщенного пара растворителя;*
- *понижение температуры замерзания раствора;*
- *повышение температуры кипения раствора;*
- *осмотическое давление.*

1. **Давление насыщенного пара растворителя.** Под давлением насыщенного пара вещества понимают давление его паров в отсутствие других газов, в частности воздуха. Относительное понижение давления пара над раствором равно:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = N_b,$$

где p_0 – давление насыщенного пара растворителя над чистым растворителем; p – давление насыщенного пара растворителя над раствором; N_b – мольная доля растворенного вещества. Это уравнение является математической формулировкой закона Рауля: «относительное понижение давления насыщенного пара над раствором равно мольной доле растворенного вещества». Явление понижения давления насыщенного пара над раствором вытекает из принципа Ле Шателье.

2. **Осмотическое давление.** Осмотическое давление – это такое давление, которое нужно приложить к раствору, отделенному от растворителя полупроницаемой перегородкой, чтобы наступило состояние равновесия. Процесс осмоса, в свою очередь, характеризуется самопроизвольным проникновением молекул растворителя через полупроницаемые перегородки. В 1886 г. Вант-Гофф сформулировал закон (закон Вант-Гоффа), согласно которому «в разбавленном растворе растворенное вещество ведет себя подобно идеальному газу» и показал, что для растворов неэлектролитов невысоких концентраций осмотическое давление $P_{ос}$ равно:

$$P_{ос} = C \cdot R \cdot T = 10^3 \cdot (m/M) \cdot RT,$$

где $C = \frac{n_b}{V} = \frac{m}{MV}$ – молярность, моль/м³; $R = 8,31$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура раствора, К.

Для растворов электролитов величина $P_{ос}$ составляет:

$$P_{ос} = i \cdot C \cdot R \cdot T,$$

где i – изотонический коэффициент, показывающий, во сколько раз осмотическое давление данного раствора выше нормального. Для каждого раствора этот коэффициент определяется экспериментально.

3. **Понижение температуры замерзания раствора (криоскопия).** Из всех коллигативных свойств чаще других используются криоскопические измерения ввиду простоты и высокой точности измерения температуры замерзания. Последняя обычно измеряется с помощью специальных метастатических ртутных термометров (термометров Бекмана) с ценой деления 0.01 К. Такие термометры имеют шкалу только на 5 К, но снабжены

дополнительным резервуаром для ртути, позволяющим настроить его на любые абсолютные температуры от 260 до 380 К.

Понижение температуры замерзания можно найти как:

$\Delta t_{\text{зам}} = i \cdot K \cdot m$, где m – моляльность; K - криоскопическая константа, зависящая только от природы растворителя и не зависящая от природы растворенного вещества. Для воды $K=1.86$, для бензола $K=5,07$.

4. Повышение температуры кипения раствора (эбуллиоскопия). Помимо криоскопического метода в химии применяется эбуллиоскопический метод, основанный на измерении температуры кипения растворов.

Повышение температуры кипения можно найти как:

$\Delta t_{\text{кип}} = i \cdot E \cdot m$, где m – моляльность; E - эбуллиоскопическая константа, зависящая только от природы растворителя и не зависящая от природы растворенного вещества. Для воды $E=0.52$, для бензола $E=2,6$.

Оба рассмотренные методы позволяют определять молекулярные массы веществ.

4. Гидролиз солей

Гидролизом называется обменная реакция веществ с водой. Гидролизу могут подвергаться соединения различных классов - соли, углеводы, белки, жиры, эфиры и т.д.

В неорганической химии гидролиз солей: обменная реакция ионов соли с молекулами воды, в результате которой смещается равновесие диссоциации воды.

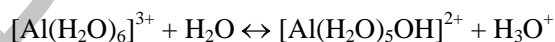
Первое объяснение дано Аррениусом: ионы соли, которые ранее принадлежали слабым кислотам или основаниям, встречая в воде протоны или OH⁻, соединяются с ними, образуя слабый электролит.

Учение Вернера: вода, образуя соединения с компонентами растворенного вещества, может стать донором протонов или гидроксил-ионов. Такие соединения он назвал аквакислотами (донор протонов) или акваоснованиями (акцептор протонов).

По Аррениусу гидролиз соли алюминия:



а по Вернеру:



Здесь ион Al^{3+} - ангидрокислота, а $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ - аквакислота, отщепляющая протон.

Суть во взаимодействии ионов соли с водой - гидратации. Вода - диполь. Гидратация приводит к смещению электронной плотности от воды к катиону, разрыхляется связь О-Н и отрывается протон. Явление поляризации электронных оболочек. Чем меньше катион и чем больше его положительный заряд, тем в большей степени идет процесс.

Анион с водой реагирует по типу образования водородной связи, которая дестабилизирует его связь с кислородом. Анион - ангидрооснование, его гидрат - акваоснование, которое присоединяет протон.

Чем больше поляризующая способность аниона или катиона, тем в большей степени идет гидролиз.

Мы пишем гидролиз по Аррениусу, т.к. это проще и не влияет на конечные количественные результаты. Но помним о его реальном механизме.

Варианты гидролиза.

1) Соль образована сильным основанием и сильной кислотой - гидролизу не подвергается, $\text{pH} = 7$.

2) Соль образована катионом сильного основания и слабой кислотой - гидролиз по аниону.

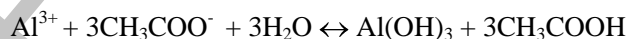


3) Соль образована слабым основанием и сильной кислотой - гидролиз по катиону.



Обратить внимание, что пишем только первую стадию, присоединение одного гидроксид-иона. Вторая стадия не идет, т.к. накопление протонов смещает равновесие влево.

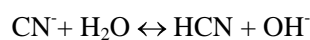
4) Соль образована слабым основанием и слабой кислотой



Гидролиз по катиону и аниону одновременно идет до конца, ацетат алюминия в растворе не существует, выпадает осадок гидроокиси. pH ≈ 7 и определяется тем, что сильнее - кислота или основание.

Вопросы: в какой мере идет гидролиз, каким будет значение pH, какие факторы влияют на гидролиз?

Гидролиз - обратимый, равновесный процесс, следовательно для гидролиза, например, цианида калия можно записать:



$$K = \frac{[\text{HCN}][\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CN}^-][\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{H}^+]}$$

Домножив числитель и знаменатель на концентрацию протонов и введя постоянную концентрацию воды в константу, получим:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a}$$

Чем слабее кислота (чем меньше K_a), тем сильнее идет гидролиз.

Легко показать, что для гидролиза по катиону $K_h = K_w/K_b$, где K_b - константа диссоциации слабого основания, а для гидролиза и по катиону и по аниону $K_h = K_w/K_a \cdot K_b$.

Введем степень гидролиза, как отношение прогидролизовавшихся ионов к общему числу ионов:

$$h = C_h/C, \text{ тогда}$$

$$K_h = \frac{hC \cdot hC}{C(1-h)} = \frac{h^2 C}{1-h}$$

Очень похоже на закон разбавления Оствальда.

Так насколько глубоко идет гидролиз, если он идет только по аниону (или по катиону)?

$$K_{\text{HCN}} = 7.2 \cdot 10^{-10} \quad K_h = 10^{-14}/7.2 \cdot 10^{-10}$$

если $C = 0.1$ моль/л KCN, то очевидно, что при такой константе $(1-h) \approx 1$, а

$$h = \sqrt{\frac{K_h}{C}} = \sqrt{\frac{1.39 \cdot 10^{-5}}{0.1}} = 0.012 \quad \text{т.е. даже для такой слабой кислоты,}$$

степень гидролиза соли невелика - 1.2%.

А вот pH - ? $[\text{OH}^-] = Ch = 0.0012$, т.е. $\text{pOH} \approx 3$, $\text{pH} \approx 11$.

Т.е. степень гидролиза мала, но pH сдвигается вполне ощутимо - на 4.

Рассмотрим гидролиз многозарядного иона. Возьмем Na_2CO_3 .



$$K_{\text{aI}}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4 \cdot 10^{-7} \quad K_{\text{hII}} = 2.5 \cdot 10^{-8}$$

$$K_{\text{aII}}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 5.6 \cdot 10^{-11} \quad K_{\text{hI}} = 1.8 \cdot 10^{-4}$$

Вывод: $K_{\text{hI}} \gg K_{\text{hII}}$, константа, а следовательно, и степень первой стадии гидролиза много больше последующих.

Как сдвинуть равновесие гидролиза?

1) Добавление одноименных ионов. $[\text{H}^+]$ подавляет гидролиз по катиону, $[\text{OH}^-]$ подавляет гидролиз по аниону.

2) Из формулы для h видно, что разбавление способствует гидролизу.

3) Гидролиз - реакция, обратная нейтрализации. Нейтрализация - экзотермический процесс. $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ $\Delta H = -56$ кДж, сл-но гидролиз - процесс эндотермический. Повышение температуры способствует гидролизу.

Гидролиз солей тяжелых металлов.



$\text{Bi}(\text{OH})_2\text{Cl} \rightarrow \text{BiOCl} + \text{H}_2\text{O}$. Образуются катионы BiO^+ , выпадает белый кристаллический осадок.

Репозиторий ВГУ

Лекция 5

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Степень окисления

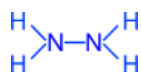
Степень окисления - это условный заряд атома в молекуле, вычисленный в предположении, что молекула состоит из ионов и в целом электронейтральна.

Наиболее электроотрицательные элементы в соединении имеют отрицательные степени окисления, а атомы элементов с меньшей электроотрицательностью - положительные.

Степень окисления - формальное понятие; в ряде случаев степень окисления не совпадает с валентностью.

Например:

N_2H_4 (гидразин)



степень окисления азота – -2; валентность азота – 3.

Расчет степени окисления

Для вычисления степени окисления элемента следует учитывать следующие положения:

1. Степени окисления атомов в простых веществах равны нулю (Na^0 ; H_2^0).
2. Алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов, входящих в состав молекулы, всегда равна нулю, а в сложном ионе эта сумма равна заряду иона.
3. Постоянную степень окисления имеют атомы: щелочных металлов (+1), щелочноземельных металлов (+2), водорода (+1) (кроме гидридов NaH , CaH_2 и др., где степень окисления водорода -1), кислорода (-2) (кроме $F_2^{-1}O^{+2}$ и пероксидов, содержащих группу $-O-O-$, в которой степень окисления кислорода -1).
4. Для элементов положительная степень окисления не может превышать величину, равную номеру группы периодической системы.

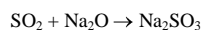
Примеры:

**Реакции без и с изменением степени окисления**

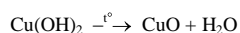
Существует два типа химических реакций:

А Реакции, в которых не изменяется степень окисления элементов:

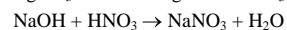
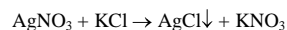
Реакции присоединения



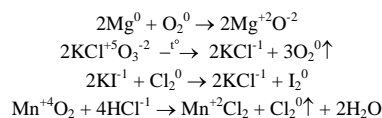
Реакции разложения



Реакции обмена



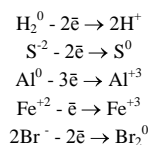
В Реакции, в которых происходит изменение степеней окисления атомов элементов, входящих в состав реагирующих соединений:



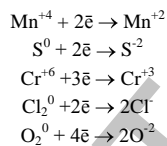
Такие реакции называются *окислительно - восстановительными*.

Окисление, восстановление

В окислительно-восстановительных реакциях электроны от одних атомов, молекул или ионов переходят к другим. Процесс отдачи электронов - *окисление*. При окислении степень окисления повышается:



Процесс присоединения электронов - *восстановление*: При восстановлении степень окисления понижается.



Атомы или ионы, которые в данной реакции присоединяют электроны являются *окислителями*, а которые отдают электроны - *восстановителями*.

Окислительно-восстановительные свойства вещества и степени окисления входящих в него атомов

Соединения, содержащие атомы элементов с максимальной степенью окисления, могут быть только окислителями за счет этих атомов, т.к. они уже отдали все свои валентные электроны и способны только принимать электроны. Максимальная степень окисления атома элемента равна номеру группы в периодической таблице, к которой относится данный элемент. Соединения, содержащие атомы элементов с минимальной степенью окисления могут служить только восстановителями, поскольку они способны лишь отдавать электроны, потому, что внешний энергетический уровень у таких атомов завершён восемью электронами. Минимальная степень окисления у атомов металлов равна 0, для неметаллов - (n-8) (где n - номер группы в периодической системе). Соединения, содержащие атомы элементов с промежуточной степенью окисления, могут быть и окислителями и восстановителями, в зависимости от партнера, с которым взаимодействуют и от условий реакции.

Важнейшие восстановители и окислители

Восстановители

Окислители

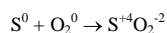
Металлы,
водород,
уголь.
Оксид углерода (II) (CO).
Сероводород (H₂S);
оксид серы (IV) (SO₂);
сернистая кислота H₂SO₃ и ее соли.
Галогеноводородные кислоты и их соли.
Катионы металлов в низших степенях окисления: SnCl₂, FeCl₂,
MnSO₄, Cr₂(SO₄)₃.
Азотистая кислота HNO₂;
аммиак NH₃;
гидразин NH₂NH₂;
оксид азота(II) (NO).
Катод при электролизе.

Галогены.
Перманганат калия (KMnO₄);
манганат калия (K₂MnO₄);
оксид марганца (IV) (MnO₂).
Дихромат калия (K₂Cr₂O₇);
хромат калия (K₂CrO₄).
Азотная кислота (HNO₃).
Серная кислота (H₂SO₄) конц.
Оксид меди(II) (CuO);
оксид свинца(IV) (PbO₂);
оксид серебра (Ag₂O);
пероксид водорода (H₂O₂).
Хлорид железа(III) (FeCl₃).
Бертоллегова соль (KClO₃).
Анод при электролизе.

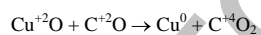
Классификация окислительно-восстановительных реакций

Межмолекулярные окислительно-восстановительные реакции

Окислитель и восстановитель находятся в разных веществах; обмен электронами в этих реакциях происходит между различными атомами или молекулами:



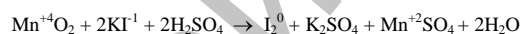
S - восстановитель; O₂ - окислитель



CO - восстановитель; CuO - окислитель

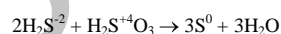


Zn - восстановитель; HCl - окислитель



KI - восстановитель; MnO₂ - окислитель.

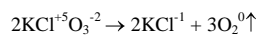
Сюда же относятся реакции между веществами, в которых атомы одного и того же элемента имеют разные степени окисления



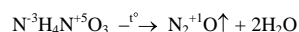
Внутримолекулярные окислительно-восстановительные реакции

Во внутримолекулярных реакциях окислитель и восстановитель находятся в одной и той же молекуле.

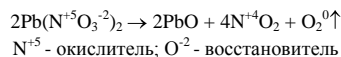
Внутримолекулярные реакции протекают, как правило, при *термическом разложении* веществ, содержащих окислитель и восстановитель.



Cl⁺⁵ - окислитель; O⁻² - восстановитель

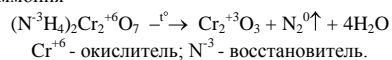


N^{+5} - окислитель; N^{-3} - восстановитель



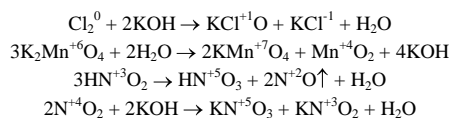
N^{+5} - окислитель; O^{-2} - восстановитель

Опыт. Разложение дихромата аммония



Cr^{+6} - окислитель; N^{-3} - восстановитель.

Диспропорционирование - окислительно-восстановительная реакция, в которой один элемент одновременно повышает и понижает степень окисления.

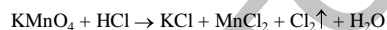


Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

А Электронный баланс - метод нахождения коэффициентов в уравнениях окислительно-восстановительных реакций, в котором рассматривается обмен электронами между атомами элементов, изменяющих свою степень окисления. Число электронов, отданное восстановителем равно числу электронов, получаемых окислителем.

Уравнение составляется в несколько стадий:

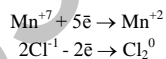
1. Записывают схему реакции.



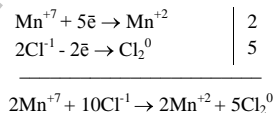
2. Проставляют степени окисления над знаками элементов, которые меняются.



3. Выделяют элементы, изменяющие степени окисления и определяют число электронов, приобретенных окислителем и отдаваемых восстановителем.



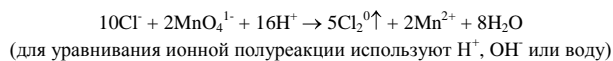
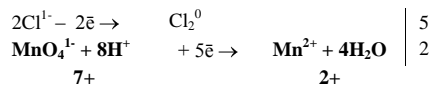
4. Уравнивают число приобретенных и отдаваемых электронов, устанавливая тем самым коэффициенты для соединений, в которых присутствуют элементы, изменяющие степень окисления.



5. Подбирают коэффициенты для всех остальных участников реакции.



В Электроно-ионный баланс (метод полуреакций) метод нахождения коэффициентов, в котором рассматривается обмен электронами между ионами в растворе с учетом характера среды:

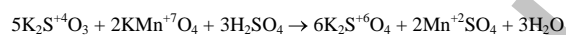


Типичные реакции окисления-восстановления

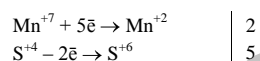
Реакции с участием перманганата калия в качестве окислителя

При взаимодействии перманганата калия с восстановителем образуются различные продукты восстановления в зависимости от pH среды.

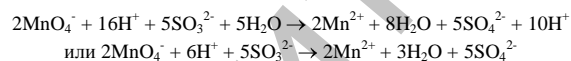
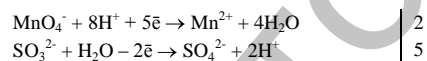
Реакции в кислой среде.



электронный баланс

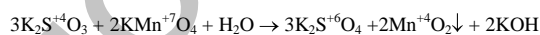


метод полуреакций

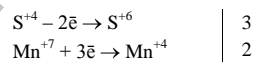


Фиолетовый раствор KMnO_4 обесцвечивается при добавлении раствора K_2SO_3 .

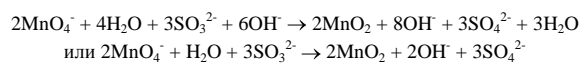
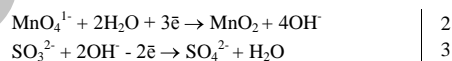
Реакции в нейтральной среде



электронный баланс

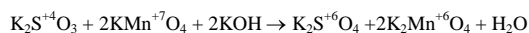


метод полуреакций:

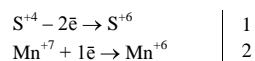


Фиолетовый раствор KMnO_4 после окончания реакции обесцвечивается и наблюдается выпадение бурого осадка.

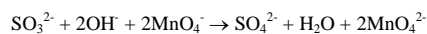
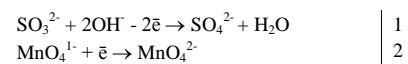
Реакции в щелочной среде.



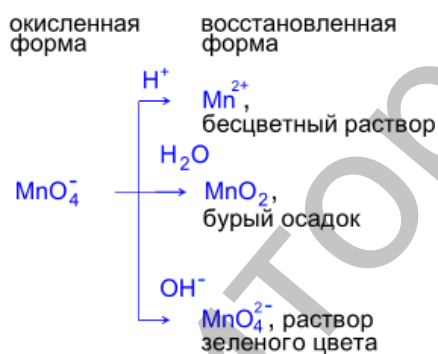
электронный баланс



метод полуреакций:



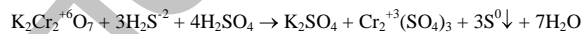
Фиолетовый раствор KMnO_4 превращается в зеленоватый раствор K_2MnO_4 .
Таким образом,



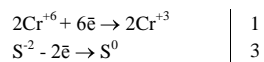
Реакции с дихроматом калия в качестве окислителя

Степень окисления хрома понижается с +6 до +3. Наблюдается изменение окраски реакционной массы с желто-оранжевого цвета до зеленого или фиолетового.

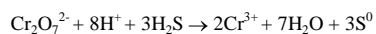
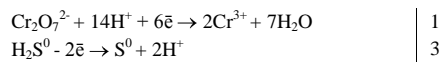
1)



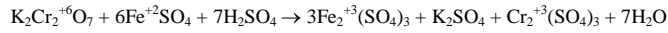
электронный баланс:



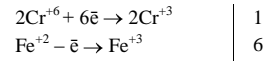
метод полуреакций:



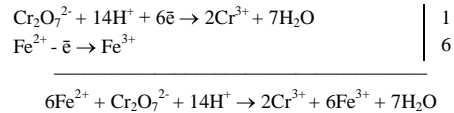
2)



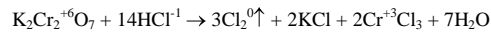
электронный баланс:



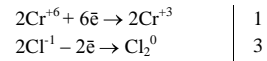
метод полуреакций:



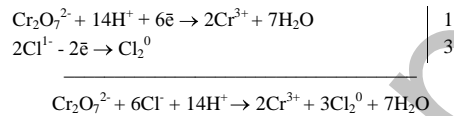
3)



электронный баланс:



метод полуреакций:



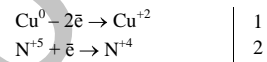
Окислительные свойства азотной кислоты

Окислителем в молекуле (см. также "Азотная кислота") азотной кислоты является N^{+5} , который в зависимости от концентрации HNO_3 и силы восстановителя (например, активности металла - см. также тему "Азотная кислота") принимает от 1 до 8 электронов, образуя N^{+4}O_2 ; N^{+2}O ; N_2^{+1}O ; N_2^0 ; $\text{N}^{-3}\text{H}_3(\text{NH}_4\text{NO}_3)$;

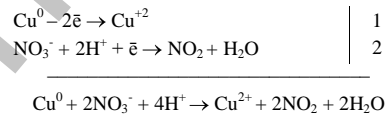
1)



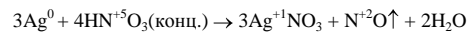
электронный баланс:



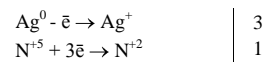
метод полуреакций:



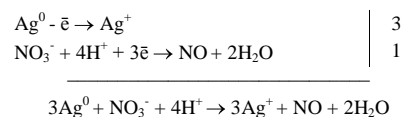
2)



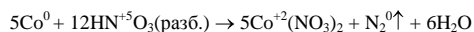
электронный баланс:



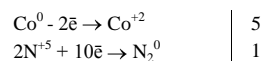
метод полуреакций:



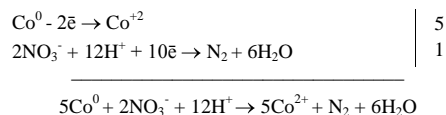
3)



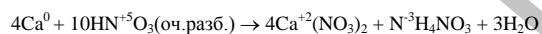
электронный баланс:



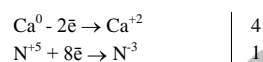
метод полуреакций:



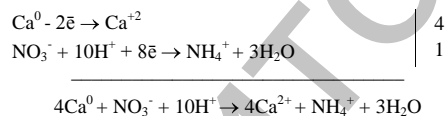
4)



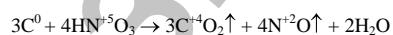
электронный баланс:



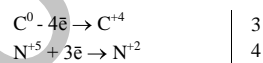
метод полуреакций:

При взаимодействии HNO_3 с неметаллами выделяется, как правило, NO :

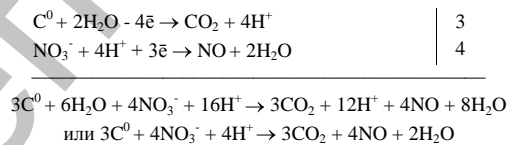
1)



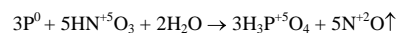
электронный баланс:



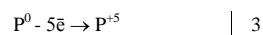
метод полуреакций:



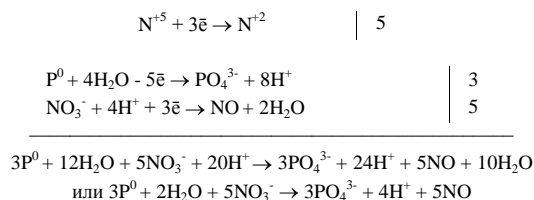
2)



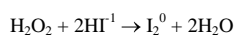
электронный баланс:



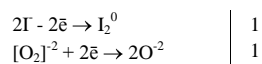
метод полуреакций:

**Пероксид водорода в окислительно-восстановительных реакциях**

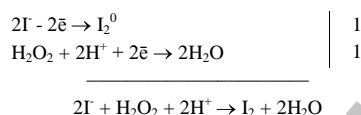
1. Обычно пероксид водорода используют как окислитель:



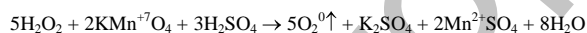
электронный баланс:



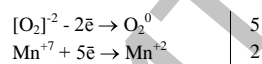
метод полуреакций:



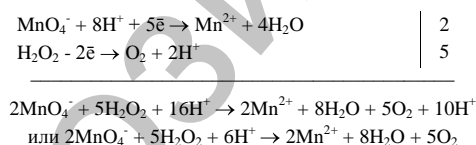
При действии сильных окислителей пероксид водорода может окисляться, образуя кислород и воду.



электронный баланс:



метод полуреакций:

**Основы электрохимии.**

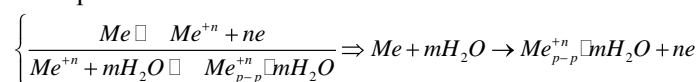
Электрохимия – область физической химии, которая занимается изучением химических процессов, сопровождающихся появлением электрического тока, либо вызванных электрическим током.

Окислительно-восстановительные реакции – сопровождаются перемещением или смещением электронов.

Для появления электрического тока, нужно окислительно-восстановительную реакцию пространственно разделить.

Электрод – проводник первого рода, погруженный в раствор электролита, в условиях прохождения через него электрического тока.

Частично металлы растворяются: ионы металлов частично переходят в воду. Отрицательные заряды не дают катионам уйти далеко в воду, следовательно, образуется двойной электрический слой.



реакции внутри металла и на поверхности электрода

Любой металл погруженный в воду имеет в себе отрицательный заряд, величина этого заряда определяется свойствами металла.

Металлы в растворе собственной соли.

которые

Количество ионов,

с

будут взаимодействовать

меньше

раствором соли будет

некот.

т.к. соль уже содержит

количество ионов этого металла.

Зависит какой металл и какая концентрация металла в соли, поведение металла. Например: медь из раствора соли перейдет в электрод, т.е. имеются в виду положительные ионы.

Теория гальванического элемента.

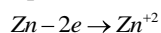
электрода

Избыточные электроны перейдут с

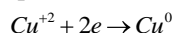
цинка к электроду меди, следовательно нарушится химическое равновесие

Для того, чтобы компенсировать убыль электронов с цинкового электрода, нужно чтобы цинк растворялся в соли.

Процесс окисления цинка.



Процесс восстановления меди



По мере протекания электрического тока в банке с цинком будет недостаток SO_4 , а в правом избыток, следовательно, будет разница в концентрации ионов SO_4

Ионы с большей концентрацией будут переходить в банку с меньшей, т.к. перегородка пористая и имеет место диффузия.

Гальванический элемент – любое устройство, позволяющее получать электрический ток, за счет протекания химических реакций.

Гальваническая цепь – последовательная совокупность скачков потенциала на границе раздела фаз.

Максимальная разность потенциалов, отвечающая обратимому протеканию химической реакции – ЭДС (E)

$$E = Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_4 > 0 \quad Y_1 Y_3 \approx Y_4 \quad Y_2 - \text{очень мала и ей обычно пренебрегают}$$

Водородный электрод. Стандартные потенциалы. Ряд напряжений.

Скачек потенциала, для единичного элемента подсчитать не удалось.

Считают относительно эталонного электрода. В качестве эталонного

электрода принимают нормальный водородный электрод с потенциалом «0»

Водородный электрод представляет собой некий сосуд с раствором серной

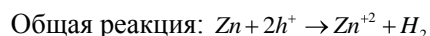
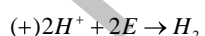
кислоты с концентрацией $[H^+] = 1 \frac{\text{моль}}{\text{литр}}$. В этот сосуд помещается

платиновая пластина (пористая). В нижнюю часть подается газообразный водород. Давление водорода 1. атм. Газообразный водород поглощается поверхностью платиновой пластины, следовательно, платина насыщается водородом.

$1/2H_2 - e \rightarrow H^+$ Скачек потенциала на границе раздела

принимают за ноль. Электродному потенциалу присваивается тот знак заряда, который он приобретает в паре с водородом.

Возьмем цинковый электрод: $-Zn | Zn^{2+} | H | Pt(H_2)$



Уравнение Нернста для данного случая в соответствии правилом активности.

$$E = E_0 - \frac{RT}{n\Phi} \ln \frac{a_{Zn^{2+}} a_{H_2}}{a_{Zn} a_{H^+}}$$

a – активность $a \approx C$ (характерная степень отклонения

системы от идеального образца)

$$a_{Zn} = a_{H_2} = a_{H^+} \dots \dots = 1 \text{ по условию эталонного образца } E = E_0 - \frac{RT}{n\Phi} \ln a_{Zn^{2+}}$$

Для малых концентраций, активность заменяется концентрацией.

Э.Д.С. по абсолютной величине равна потенциалу цинкового электрода, т.к.

этот потенциал отрицательный $Y_{2H}^0 = -E_{2H}^0$

Комплексные соединения

Перед тем как приступить к изучению данной темы рекомендуем пройти тестовый контроль, который включает в себя вопросы по следующим разделам химии:

1. Строение атома и периодический закон
2. Химическая связь. Гибридизация. Степень окисления. Валентность.
3. Растворы.
4. Изомерия.

Перед изучением данной темы рекомендуем повторить некоторые разделы школьных курсов физики и математики.

Введение

*Посев научный
взойдет
для жатвы народной
Д.И. Менделеев*

Координационные соединения – это весьма многочисленные и разнообразные по составу, структуре и свойствам вещества.

Комплексным соединением называют сложное соединение, образующееся при взаимодействии более простых неизменных частиц (атомов, ионов или молекул), каждая из которых способна существовать независимо в обычных условиях. В комплексных соединениях, хотя бы одна связь образована по донорно-акцепторному механизму.

К координационным относят любое соединение, образованное присоединением одного или нескольких ионов или молекул к одному или более ионам или молекулам. Поэтому такое известное соединение как хлорид аммония NH_4Cl относится к координационным, в котором роль центрального атома играет азот.

Современная координационная химия связана с именем швейцарского химика А. Вернера, сформулировавшего основные положения координационной теории (1893 г.).

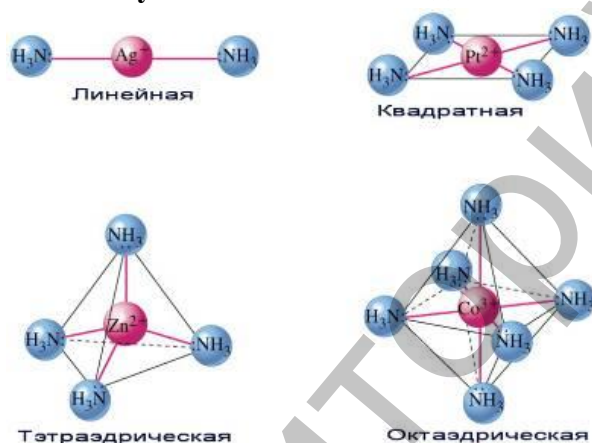


Характерной особенностью комплексных соединений является наличие интенсивной окраски

1. Основные понятия темы "Координационные соединения"

Координационными называют соединения, содержащие в одном из агрегатных состояний группу ионов или нейтральных молекул (лигандов), в определенном порядке размещенных (координированных) вокруг атома (иона) – комплексообразователя.

Пространственная структура молекул комплексных соединений



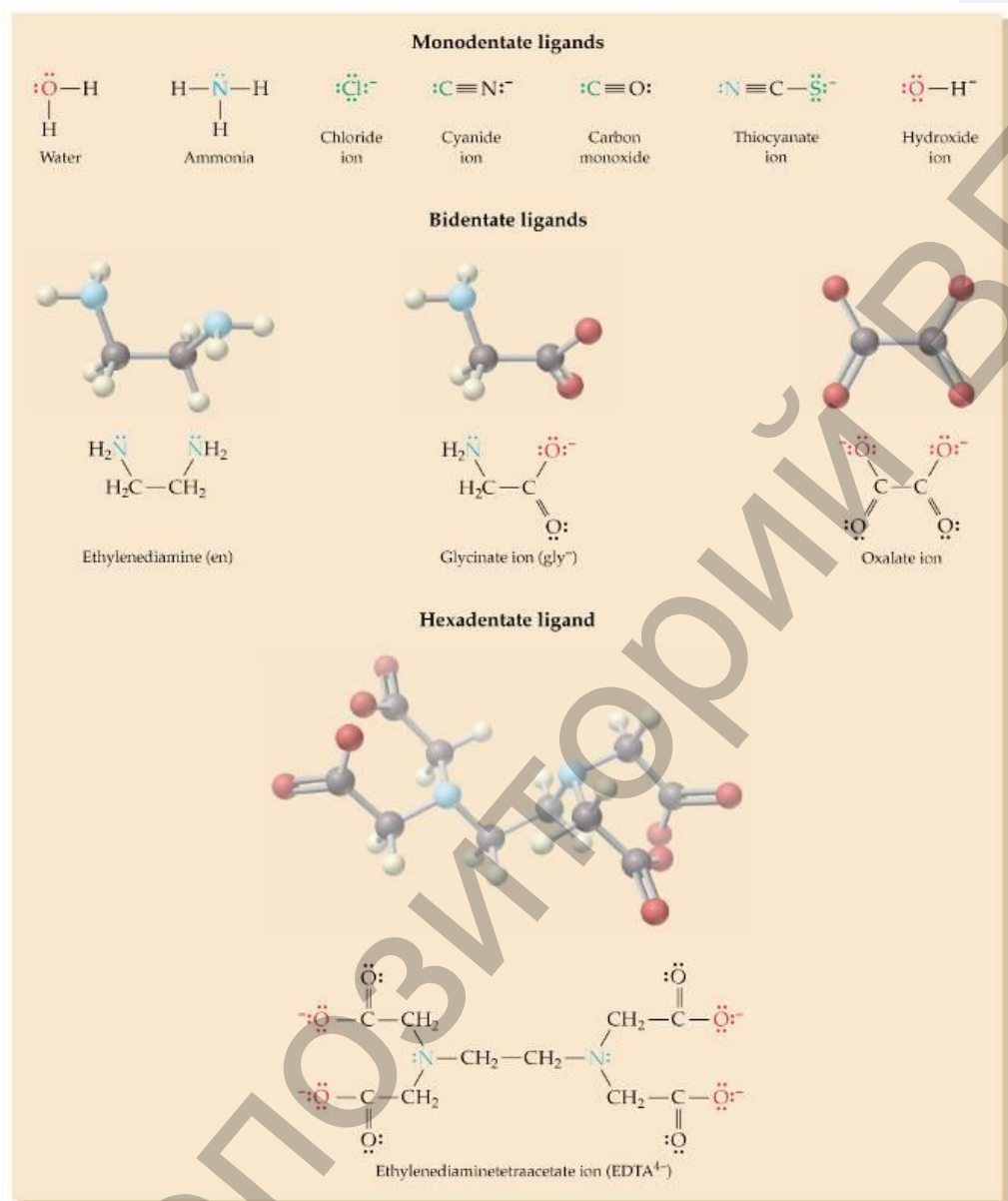
Система комплексообразователь – лиганды называется внутренней координационной сферой, обычно отделяемой квадратными скобками от внешней координационной сферы: $K_4[Fe(CN)_6]$, $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$, $[PtCl_2(NH_3)_2]$.



Координационное число	Лиганды
2	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{CuCl}_2]^-$
3	$[\text{HgI}_3]^-$
4	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
5	$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$
6	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
7	$[\text{ZrF}_7]^{3-}$
8	$[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$

Координационным числом называют число атомов **лигандов**, непосредственно присоединенных к центральному атому. Лиганды характеризуются **дентатностью** (от английского «dent» – зуб).

Дентатность лиганда означает число донорных атомов, с помощью которых осуществляется связь с центральным атомом металла в комплексе; соответственно лиганды бывают моно-, ди-(би), три-, тетрадентатными и т. п. В общем случае, лиганды, связанные посредством нескольких донорных атомов, называются полидентатными.

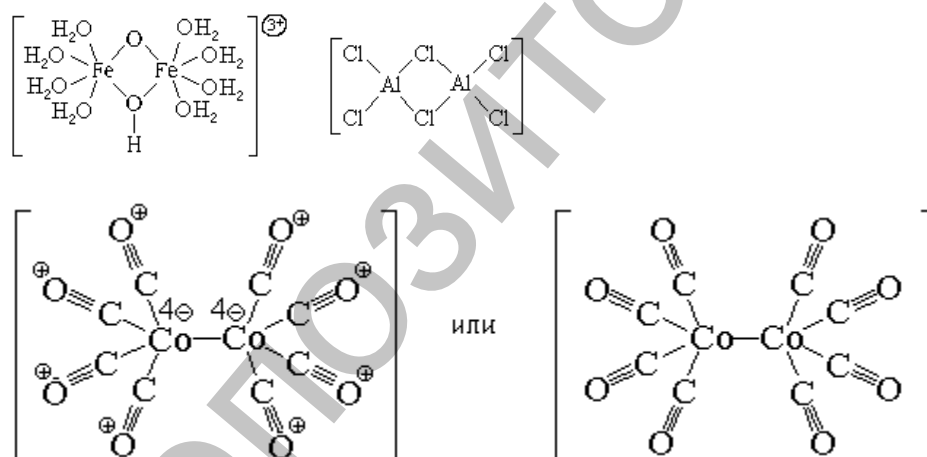


КЛАССИФИКАЦИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Как химические вещества комплексные соединения делятся на ионные (их иногда называют ионогенными) и молекулярные (неионогенные) соединения. Ионные комплексные соединения содержат заряженные комплексные частицы – ионы – и являются кислотами, основаниями или солями. Молекулярные комплексные соединения состоят из незаряженных комплексных частиц (молекул), например: $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ или $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ – отнесение их к какому-либо основному классу химических веществ затруднительно.

Входящие в состав комплексных соединений комплексные частицы довольно разнообразны. Поэтому для их классификации используется несколько классификационных признаков: число центральных атомов, тип лиганда, координационное число и другие.

По числу центральных атомов комплексные частицы делятся на одноядерные и многоядерные.



По типу лигандов комплексные частицы делятся на

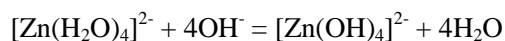
1) Аквакомплексы, то есть комплексные частицы, в которых в качестве лигандов присутствуют молекулы воды. Более или менее устойчивы катионные аквакомплексы $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^{m+}$, анионные аквакомплексы

неустойчивы. Все кристаллогидраты относятся к соединениям, содержащим аквакомплексы, например



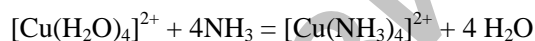
2) Гидрохсокомплексы, то есть комплексные частицы, в которых в качестве лигандов присутствуют гидроксильные группы, которые до вхождения в состав комплексной частицы были гидроксид-ионами, например: $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$.

Гидрохсокомплексы образуются из аквакомплексов, проявляющих свойства катионных кислот:



3) Аммиакаты, то есть комплексные частицы, в которых в качестве лигандов присутствуют группы NH_3 (до образования комплексной частицы – молекулы аммиака), например: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Аммиакаты также могут быть получены из аквакомплексов, например:



Окраска раствора в этом случае меняется с голубой до ультрамариновой.

4) Ацидокомплексы, то есть комплексные частицы, в которых в качестве лигандов присутствуют кислотные остатки как бескислородных, так и кислородсодержащих кислот (до образования комплексной частицы – анионы, например: Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , S^{2-} , NO_2^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и т. п.).

5) Комплексы, в которых лигандами являются атомы водорода, делятся на две совершенно разные группы: гидридные комплексы и комплексы, входящие в состав органических соединений.

При образовании гидридных комплексов – $[\text{BH}_4]^-$, $[\text{AlH}_4]^-$, $[\text{GaH}_4]^-$ – центральный атом является акцептором электронов, а донором – гидридный ион. Степень окисления атомов водорода в этих комплексах равна -1 .

В оиевых комплексах центральный атом является донором электронов, а акцептором – атом водорода в степени окисления $+1$. Примеры: H_3O^+ или $[\text{OH}_3]^+$ – ион оксония, NH_4^+ или $[\text{NH}_4]^+$ – ион аммония. Кроме того существуют и замещенные производные таких ионов: $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ – ион тетраметиламмония, $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$ – ион тетрафениларсония, $[\text{OH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]^+$ – ион диэтилоксония и т. п.

6) Карбонильные комплексы – комплексы, в которых в качестве лигандов присутствуют группы CO (до образования комплекса – молекулы монооксида углерода), например: $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ и др.

7) Анионгалогенатные комплексы – комплексы типа $[\text{I}(\text{I})_2]^-$.

По типу лигандов выделяют и другие классы комплексных частиц. Кроме того существуют комплексные частицы с различными по типу лигандами; простейший пример – аква-гидроксиокомплекс $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})]^+$.

2. НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Комплексные соединения часто имеют довольно сложный состав и строение; к настоящему времени разработаны специальные системы составления их химического названия (номенклатуры).

Существуют три основных подхода к номенклатуре комплексных соединений металлов.

1. Традиционные специфические вноменклатурные названия, по которым различным комплексным соединениям присваивались те или иные наименования (например, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — желтая кровяная соль, ферроцианид калия; $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — красная кровяная соль, $\text{K}[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]$ - соль Эрдмана и т.д.).

2. Номенклатура, предложенная основателем координационной теории швейцарским химиком Альфредом Вернером, принятая в несколько измененном виде его последователями.

3. Номенклатура, рекомендованная в 1960 г. комиссией по номенклатуре неорганических соединений Международного союза по чистой и прикладной химии (ИЮПАК).

1) Комплексные соли называются также как обычные - анион, потом катион



2) Лиганды называются следующим образом:

нейтральные - как молекулы, кроме H_2O - аква, NH_3 - аммин;

анионы - суффикс “о” - хлоро, нитро;

катионы - суффикс “иум” - гидразиниум.

Названия лигандов

Названия **анионных лигандов** получают конечную гласную **-о**, которой сопровождается название соответствующего аниона (или корня названия аниона):

Иногда **анионные лиганды** имеют специальные названия, например O^{2-} - оксо, S^{2-} - тио, HS^- - меркапто.

CH_3COO^- – ацетато	NO^- – нитрозо
CN^- – циано	NO_2^- – нитро
CO_3^{2-} – карбонато	O_2^{2-} – пероксо
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ – оксалато	OH^- – гидроксо
Cl^- – хлоро	SO_3^{2-} – сульфито
H^- – гидридо	SO_3S^{2-} – тиосульфато

Для **нейтральных лигандов** используют номенклатурные названия веществ без изменений (N_2 - диазот, N_2H_4 - гидразин, C_2H_4 - этилен и т.д.), кроме веществ, которые, выступая в роли лигандов, получают следующие специальные названия:

H_2O – аква	NH_3 – аммин
NO – нитрозил	CO – карбонил
SO_2 – диоксоэра	PF_3 – трифторфосфор

Для **катионных лигандов** применяют следующие названия:

N_2H_4^+ – гидразиний	NO_2^+ – нитроил
NO^+ – нитрозил	H^+ – гидро

3) Порядок лигандов: сначала анионы, потом нейтральные молекулы, и наконец, катионы. Внутри каждой группы в порядке увеличения сложности.



хлоронитротетрамминплатины(IV)



аммония.

4) Числовые приставки - ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- ... Но если в названии лиганда присутствует уже ди- или три-, (этилендиамин),

для благозвучия договорились количество лигандов обозначать бис-, трис-, тетракис-.

$K_3[Al(C_2O_4)_3]$ - триоксалатоалюминат(III) калия, но

$[Co(en)_2Cl_2]_2SO_4$ - сульфат дихлоро-бис-

этилендиаминкобальта(III)

5) Окончания - анионные комплексы кончаются на -ат, как обычные анионы, катионные - как обычные катионы, нейтральные - как металл.

$Ca_2[Fe(CN)_6]$ - гексацианоферрат(II) кальция,

$[Fe(H_2O)_6]SO_4$ - сульфат гексаакважелеза(II),

$[Ni(ДМГ)_2]$ - бис-диметилглиоксиматоникель(II)

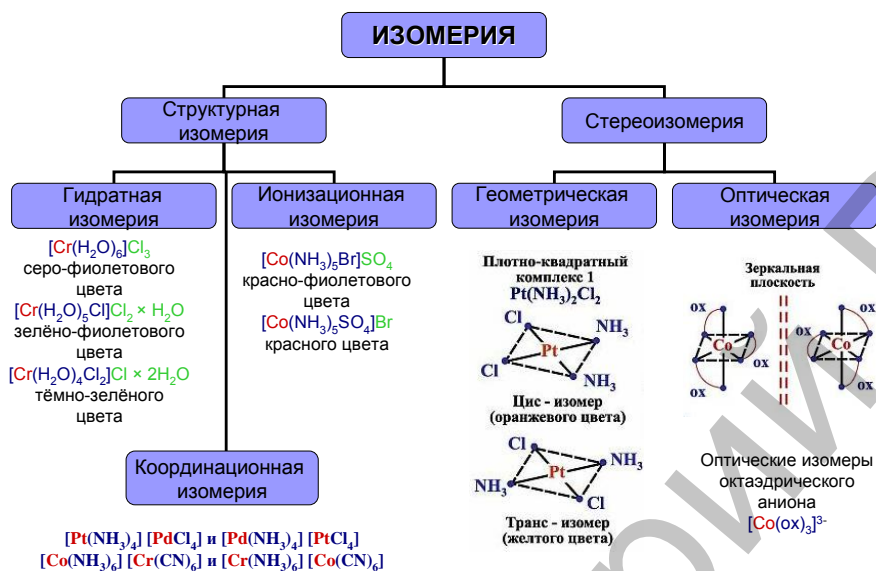
6) Степень окисления металла (высчитывается из общей электронейтральности всей молекулы комплексного соединения) - римские цифры в скобках. Но в комплексах бывают и необычные степени окисления металлов - 0, -1. Они пишутся арабскими цифрами.

$Na[Co(CO)_4]$ - тетракарбонилкобальтат(-1) натрия.

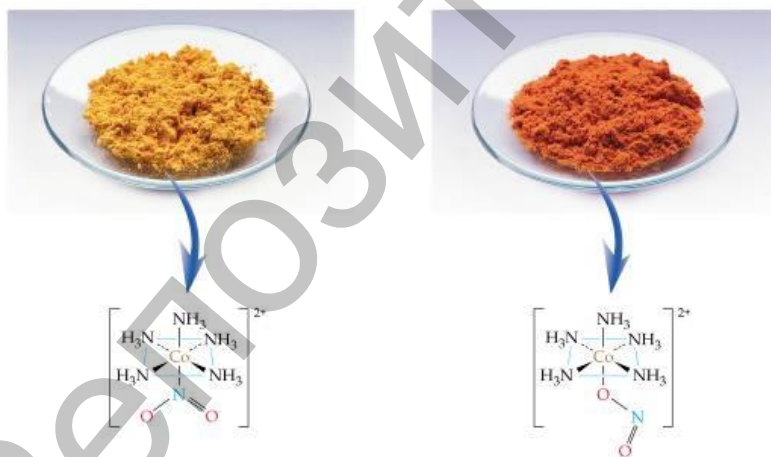
3. ИЗОМЕРИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Многообразие и сложная структура координационных соединений обусловлено образованием изомеров – соединений одинаковых по составу, но отличающихся расположением лигандов вокруг центрального атома. Основные виды изомерии комплексов и примеры представлены схемой:

Изомерия комплексных соединений

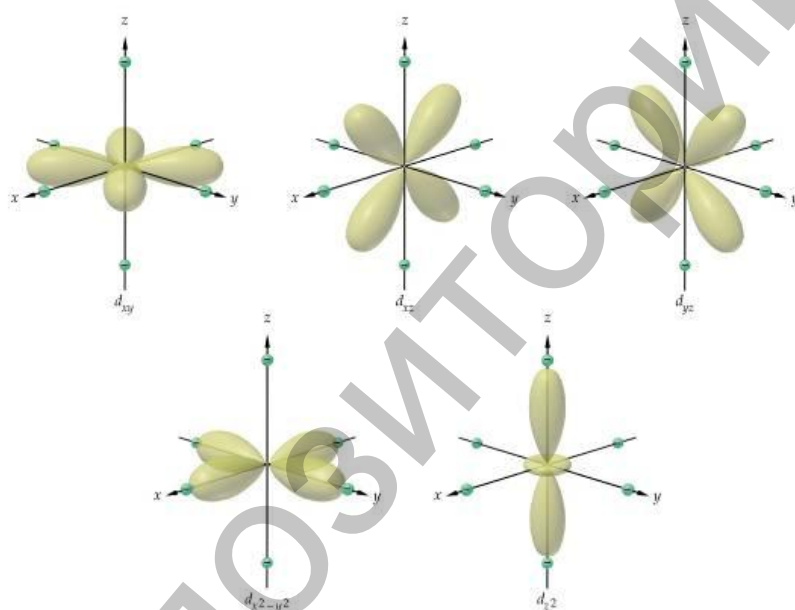


Изомеры отличаются по свойствам – физическим и химическим.
Например:



4. МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Долгое время химиков чрезвычайно занимала проблема образования химической связи в координационных комплексах. Во многих отношениях эти соединения, особенно комплексные ионы переходных металлов обладают некоторыми свойствами, которые не наблюдались у большинства обычных молекул. Геометрическое строение координационных соединений в целом удается объяснить с использованием представлений о [гибридизации орбиталей](#).



Пространственное распределение электронов на d-орбиталях

На рисунке показано, что гибридизация $d_{x^2-y^2}$ -орбитали, s-орбитали, p_x - и p_y -орбиталей атома приводит к образованию четырех эквивалентных dsp^2 -орбиталей, направленных к вершинам квадрата, в центре которого находится атом, причем максимумы электронной плотности этих орбиталей соответствуют направлению осей x и y .

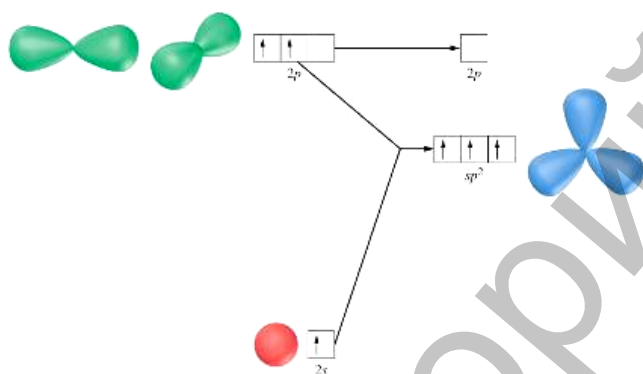
Образование химической связи в координационных соединениях объясняется с использованием методов валентных связей (МВС) и молекулярных орбиталей (ММО), и специфического приближения – теории кристаллического поля (ТКП).

Теория валентных связей была первой из квантовомеханических теорий, использованной для приближенного объяснения характера химических связей в комплексных соединениях. В основе ее применения лежала идея о донорно-акцепторном механизме образования ковалентных связей между лигандом и комплексообразователем. Лиганд считается донорной частицей, способной передать пару электронов акцептору – комплексообразователю, предоставляющему для образования связи свободные квантовые ячейки (атомные орбитали) своих энергетических уровней.

Применяя обычный алгоритм предсказания **типа гибридизации атомных орбиталей** в рамках метода валентных связей, можно определить **геометрию комплексов** разного состава.

Тип гибридизации	КЧ	Геометрия комплекса	Примеры
sp	2	линейная	$[Ag(CN)_2]^-$ $[Cu(NH_3)_2]^+$
sp^2	3	треугольная	$[HgI_3]^-$
sp^3	4	тетраэдр	$[Be(OH)_4]^{2-}$ $[MnCl_4]^{2-}$ $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$
dsp^2	4	квадрат	$[Ni(CN)_4]^{2-}$ $[PtCl_4]^{2-}$ $[Pt(NH_3)_2Cl_2]^0$
$sp^3d(z^2)$	5	тригональная бипирамида	$[Fe(CO)_5]$

$sp^3d(x^2-y^2)$	5	квадратная пирамида	$[MnCl_5]^{3-}$ $[Ni(CN)_5]^{3-}$
$sp^3d^2,$ d^2sp^3	6	октаэдр	$[Al(H_2O)_6]^{3+}$ $[SnCl_6]^{2-}$ $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ $[Fe(CN)_6]^{3-}$
sp^3d^3	7	пентагональная бипирамида	$[V(CN)_7]^{4-}$ $[ZrF_7]^{3-}$

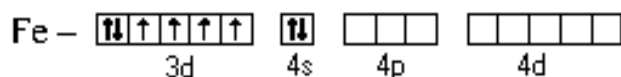


В большинстве комплексных частиц между центральным атомом и лигандами связи ковалентные. Все они или их часть образованы по донорно-акцепторному механизму (как следствие – с изменением формальных зарядов). В наименее прочных комплексах (например, в аквакомплексах щелочных и щелочноземельных элементов, а также аммония) лиганды удерживаются электростатическим притяжением. Связь в комплексных частицах часто называют донорно-акцепторной или координационной связью.

Рассмотрим ее образование на примере аквакатиона железа(II). Этот ион образуется по реакции:



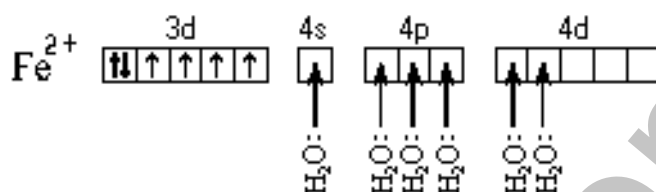
Электронная формула атома железа – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$. Составим схему валентных подуровней этого атома:



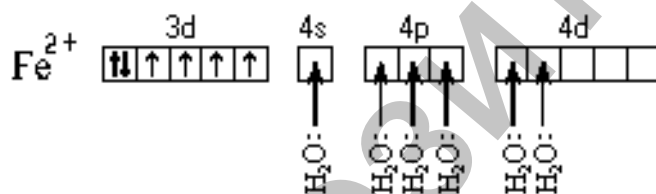
При образовании двухзарядного иона атом железа теряет два 4s-электрона:



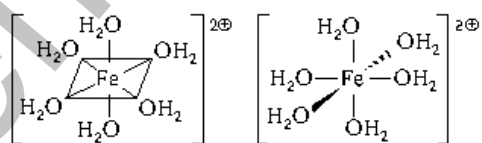
Ион железа акцептирует шесть электронных пар атомов кислорода шести молекул воды на свободные валентные орбитали:



Ион железа акцептирует шесть электронных пар атомов кислорода шести молекул воды на свободные валентные орбитали:



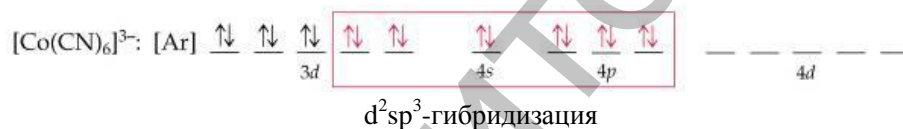
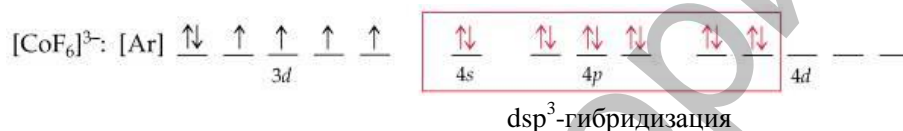
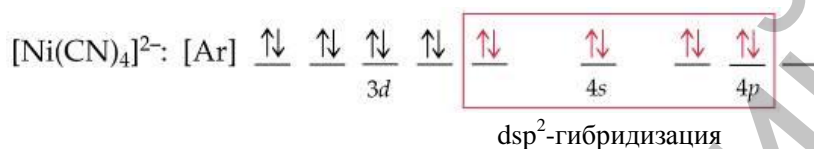
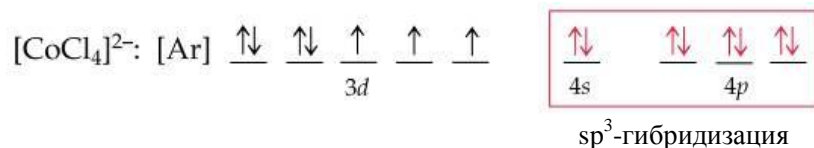
Пространственное строение этой частицы выражается одной из пространственных формул:



Форма координационного полиэдра – октаэдр. Все связи Fe-O одинаковые. Предполагается sp^3d^2 -гибридизация АО атома железа.

Магнитные свойства комплекса указывают на наличие неспаренных электронов.

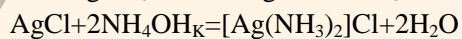
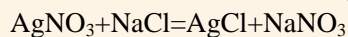
Рассмотрите электронно-графические формулы комплексных ионов (в рамке выделены электроны образующие связь с лигандами).



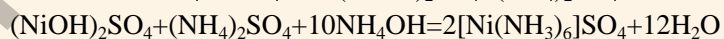
5. ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Приведем примеры образования некоторых типов комплексных соединений

Образование амминокомплекса серебра:



Получение амминокомплекса никеля:

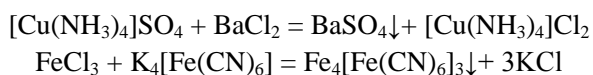


Образование амминокомплекса меди: $\text{CuSO}_4 + 4\text{NH}_4\text{OH} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$
Получение комплексного йодида ртути: $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KJ} = \text{HgJ}_2 + 2\text{KNO}_3$ $\text{HgJ}_2 + 2\text{KJ} = \text{K}_2[\text{Hg}(\text{J})_4]$ $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{J})_4] + 2\text{AgNO}_3 = \text{Ag}_2[\text{Hg}(\text{J})_4] + 2\text{KNO}_3$ $\text{K}_2[\text{Hg}(\text{J})_4] + \text{CoSO}_4 = \text{Co}[\text{Hg}(\text{J})_4] + \text{K}_2\text{SO}_4$
Образование гидроксокомплекса цинка: $\text{ZnSO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{NaOH}(6\text{N}) = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$
Образование труднорастворимого гексацианоферрата (III): $3\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 4\text{FeCl}_3 = \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 + 12\text{KCl}$
Образование берлинской лазури (турнбулевой сини): $2\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3\text{FeSO}_4 = \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 + 3\text{K}_2\text{SO}_4$
Образование труднорастворимых гексацианоферратов (II): $2\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3\text{ZnSO}_4 = \text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 + 3\text{K}_2\text{SO}_4$ $2\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 3\text{CuSO}_4 = \text{K}_2\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 + 3\text{K}_2\text{SO}_4$
Образование труднорастворимого гексанитрокобальтата (III) Na-K: $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] + 2\text{KCl} = \text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] + 2\text{NaCl}$
Образование и разрушение амминокомплекса никеля: $\text{NiSO}_4 + 6\text{NH}_4\text{OH} = [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$

6. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

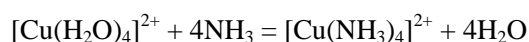
Для комплексных соединений прежде всего характерны те же свойства, что и для обычных соединений тех же классов (соли, кислоты, основания).

Если комплексное соединение кислота, то это сильная кислота, если основание, то и основание сильное. Эти свойства комплексных соединений определяются только наличием ионов H_3O^+ или OH^- . Кроме этого комплексные кислоты, основания и соли вступают в обычные реакции обмена, например:

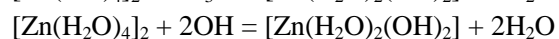
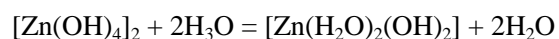


Последняя из этих реакций используется в качестве качественной реакции на ионы Fe^{3+} . Образующееся нерастворимое вещество ультрамаринового цвета называют "берлинской лазурью" [систематическое название – гексацианоферрат(II) железа(III)-калия].

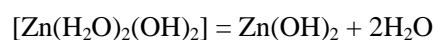
Кроме этого в реакцию может вступать и сама комплексная частица, причем, тем активнее, чем она менее устойчива. Обычно это реакции замещения лигандов, протекающие в растворе, например:



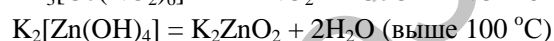
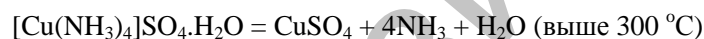
а также кислотно-основные реакции типа



Образующийся в этих реакциях $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]$ после выделения и высушивания превращается в гидроксид цинка:



Последняя реакция – простейший пример разложения комплексного соединения. В данном случае она протекает при комнатной температуре. Другие комплексные соединения разлагаются при нагревании, например:



Для оценки возможности протекания реакции замещения лигандов можно использовать спектрохимический ряд, руководствуясь тем, что более сильные лиганды вытесняют из внутренней сферы менее сильные.

7. ЗНАЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ



Класс комплексных соединений является одним из важнейших в неорганической химии. К этому классу относится очень большое количество веществ, они используются в промышленности как комплексоны металлов, как комплексы-катализаторы окислительных и полимеризационных процессов, применяются для получения лаков, красок, фотоматериалов, консервантов пищи.

Комплексные соединения необходимы для электрохимических производств, таких, как получение алюминия, золочение, серебрение, хромирование, никелирование, лужение, омеднение.

Комплексные (координационные) соединения чрезвычайно широко распространены в живой природе. Так, хлорофилл — это комплексное соединение магния с порфиринами, гемоглобин содержит комплекс железа (II) с порфириновыми циклами. Многочисленные минералы, как правило, представляют собой координационные соединения металлов. Значительное число лекарственных препаратов содержит комплексы металлов в качестве фармакологически активных веществ, например инсулин

(комплекс цинка), витамин В₁₂ (комплекс кобальта), платинол (комплекс платины) и т.д. В широком смысле слова почти все соединения металлов можно считать комплексными соединениями.

Репозиторий ВГУ

Лекция 7 ХИМИЯ S-ЭЛЕМЕНТОВ

7.1. Металлы IA и IIA групп

7.1.1. Общая характеристика s- элементов

К этому семейству относятся элементы главных подгрупп I и II групп периодической системы элементов Д. И. Менделеева, расположение которых показано в табл. 4.1.

Таблица 7.1 Элементы s-семейства таблицы Д. И. Менделеева*

Периоды	Подгруппы			
	IA		IIA	
2	3	Li	4	Be
	6,939	s ¹	9,0122	s ²
	11	Na	12	Mg
3	22,9898	s ¹	24,30	s ²
	19	K	20	Ca
4	39,102	s ¹	40,08	s ²
	37	Rb	38	Sr
5	85,47	s ¹	87,62	s ²
	55	Cs	56	Ba
6	132,905	s ¹	137,33	s ²
	87	Fr	88	Ra
7	223,02	s ¹	226,02	s ²

* К ним относятся также водород и гелий, всего 14 элементов.

В главную подгруппу I группы входят такие элементы: литий (Li), натрий (Na), калий (K), рубидий (Rb), цезий (Cs), франций (Fr), известные под названием щелочных металлов, так как их гидроксиды хорошо растворяются в воде и представляют собой самые сильные основания (щелочи).

В главную подгруппу II группы входят бериллий (Be), магний (Mg), кальций (Ca), стронций (Sr), барий (Ba), радий (Ra). Последние четыре элемента называют щелочноземельными.

Атомы s-элементов I группы на внешнем электронном уровне имеют по одному электрону, находящемуся в ns¹ состояниях, а s-элементы II группы – в ns² состояниях (где n – номер периода, который соответствует величине главного квантового числа).

Характеристики некоторых физических величин этих элементов приведены в табл. 4.2.

По многим свойствам литий – типичный щелочной металл, однако отличающийся от остальных элементов этой подгруппы. Это обусловлено незначительным радиусом его атома и наличием двухэлектронной оболочки на предпоследнем электронном уровне. Данное отличие проявляется в свойствах соединений лития. Так, гидроксид лития термически менее устойчив, чем остальные; многие соли лития значительно менее растворимы в воде (например, LiF , Li_2SO_4 , Li_3PO_4), чем соли остальных металлов. Многие соединения лития по свойствам ближе к соединениям магния. Так, фториды и карбонаты лития и магния трудно растворимы, а хлориды, сульфаты хорошо растворяются в воде.

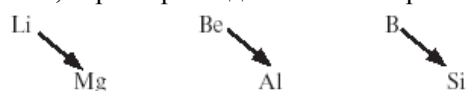
У атома бериллия внешнему электронному уровню предшествует двухэлектронная оболочка, а у остальных элементов этой подгруппы – восьмиэлектронные оболочки (s^2p^6). Кроме того, наличие у бериллия незначительного объема (иона) обуславливает отличие его свойств от остальных s-элементов II группы. Бериллий по свойствам ближе к алюминию. Например, из элементов данной группы только гидроксид бериллия является слабым основанием и характеризуется амфотерностью, т. е. имеет сходство с гидроксидом алюминия. Укажем также, что у бериллия есть тенденция к образованию ковалентных и координационных связей, что нехарактерно для других атомов металлов s-семейства.

Таблица 7.2 Температуры плавления и кипения, плотность, атомные и ионные радиусы, энергия ионизации s-элементов

Элементы	Порядковый номер	tпл., °С	tкип., °С	Плотность $\cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$	Атомный радиус, нм	Ионный радиус, нм	Энергия ионизации, эВ		Стандарт. электрод. потенциал, В
							1 эл	2 эл	
Li	3	186	1336	0,53	0,155	0,06	115		-3,02
Na	11	97,5	880	0,963	0,190	0,095	75		-2,71
K	19	62,3	760	0,857	0,235	0,133	51		-2,91
Rb	37	38,5	700	1,594	0,248	0,148	48		-2,92
Cs	55	28,5	670	1,992	0,267	0,169	45		-2,92
							1 эл	2 эл	
Be	4	1350	2970	1,86	0,113	0,031	9,8	18,2	-1,84
Mg	12	651	1120	1,75	0,160	0,065	7,64	15,03	-2,36
Ca	20	810	1487	1,55	0,197	0,099	6,11	11,87	-2,86
Sr	38	800	1367	2,60	0,215	0,113	5,69	10,98	-2,88
Ba	56	850	1637	3,61	0,222	0,135	5,21	9,95	-2,90
Ra	88	960	1140	4,45	0,246	0,144	5,28	10,14	-2,92

Однако отметим, что различие между бериллием и остальными элементами этой подгруппы выражено в большей степени, чем между литием и остальными щелочными металлами, т. е. Na – Fr.

Литий и бериллий являются неполными электронными аналогами s-элементов I и II групп. Это объясняется их некоторыми особенностями. В свойствах элементов соблюдается известное правило: в периодической системе элементов Д. И. Менделеева в главных подгруппах I, II, III групп первый представитель (второго горизонтального ряда) обнаруживает свойства, характерные для элемента третьего ряда следующей подгруппы:



Начиная с атома кальция, появляются свободные d- и f-подуровни, которые заполняются в последующих периодах. Это способствует повышению химической активности данных элементов (Ca → Ra), что отличает их от бериллия и магния.

Металлы s-семейства (исключая цезий) – серебристо-белые вещества. Для s-элементов I группы характерны малые плотности, незначительная твердость, низкие температуры плавления и кипения. Все они имеют однотипные кристаллические структуры. В ряду Li → Cs наблюдается понижение температуры плавления (от 186,0 до 28,5 °C) и кипения (от 1336 до 670 °C).

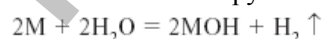
Плотность, твердость, температуры плавления и кипения у элементов II группы значительно выше, чем у s-элементов I группы. Все s-элементы хорошо проводят тепло и электричество.

Металлы s-семейства отличаются более низкими отрицательными стандартными электродными потенциалами, величины которых в обеих подгруппах уменьшаются с ростом их порядкового номера. Исключение составляет литий, обладающий самым низким отрицательным потенциалом, который обусловлен его большой энергией гидратации. Это подтверждает его потенциал, полученный в расплавах солей.

S-элементы I группы в химическом отношении наиболее активны. Это обусловлено наличием у них больших атомных радиусов и низких потенциалов ионизации. Они наиболее электроположительны, их химическая активность от лития до франция возрастает.

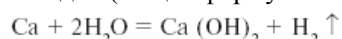
Из s-элементов II группы бериллий обладает амфотерными свойствами, а остальные элементы представляют собой ярко выраженные металлы и являются электроположительными. По химическим свойствам щелочноземельные элементы Ca → Ra приближаются к щелочным металлам. Их активность возрастает от кальция к радю.

Все s-элементы I группы энергично взаимодействуют с водой:



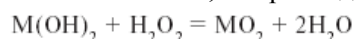
Эта реакция при участии калия сопровождается самовоспламенением водорода, а рубидия и цезия – взрывом.

Бериллий с водой не взаимодействует, магний медленно разлагает воду, но при нагревании реакция заметно ускоряется. Кальций и его аналоги энергично реагируют с водой, подобно щелочным металлам, с образованием гидроксидов (общая формула $M(OH)_2$). Например,



При сгорании в воздухе литий образует Li_2O и небольшое количество Li_2O_2 , натрий-пероксид – Na_2O_2 , а остальные металлы образуют так называемые супероксиды с общей формулой MO_2 . Пероксиды и супероксиды – сильные окислители.

Бериллий и магний на воздухе медленно покрываются тонкой оксидной пленкой, которая предохраняет их от дальнейшего окисления. Элементы Ca → Ra быстро реагируют с кислородом с образованием оксидов. Пероксид бериллия не известен, а пероксиды MgO_2 – BaO_2 можно получить по схеме:

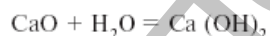


Термическая устойчивость оксидов s-металлов с увеличением порядкового номера элемента, за исключением оксида кальция, уменьшается, на что указывают величины энтальпий образования при 25°C:

ΔH° , кДж/моль	Li_2O	Na_2O	K_2O	Rb_2O	Cs_2O
	-596	-416	-361	-330	-318
	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
	-611	602	-636	-590	-558

Гидроксиды щелочных металлов MOH могут быть получены взаимодействием металла, оксида или пероксида с водой. Они хорошо растворимы в воде, причем растворимость их увеличивается в ряду $LiOH \rightarrow FrOH$.

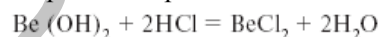
Гидроксиды Be и Mg получают осаждением их из растворов солей со щелочью. Гидроксиды $Ca(OH)_2$ – $Ba(OH)_2$ можно получить при взаимодействии их оксидов с водой. Например,



Гидроксид бериллия растворим в водных растворах щелочей с образованием гидроксобериллатов:



Гидроксид бериллия взаимодействует также с кислотами:

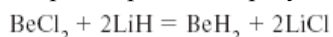


Следовательно, гидроксид бериллия обладает амфотерными свойствами. Гидроксиды остальных металлов этой подгруппы с растворами щелочей не реагируют, т. е. характеризуются только основными свойствами. Гидроксид

магния – труднорастворимое вещество, остальные гидроксиды $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{OH})_2$ растворимы, однако их растворимость меньше, чем у гидроксидов щелочных металлов. Они являются сильными основаниями, причем основной характер увеличивается от кальция к радию, но уступает гидроксидам щелочных металлов. Термическая устойчивость гидроксидов возрастает от бериллия к радию.

s-металлы I группы при нагревании непосредственно взаимодействуют с водородом с образованием твердых гидридов состава MH , представляющих собой кристаллические ионные соединения, в которых степень окисления водорода “–1”.

Гидрид бериллия образуется реакцией обмена



Гидриды остальных s-металлов II группы могут быть получены непосредственным соединением элементов. Гидриды бериллия и магния неустойчивы. Гидриды $\text{CaH}_2 \rightarrow \text{BaH}_2$ менее активны по сравнению с гидридами s-металлов I группы. Гидриды s-металлов относятся к группе солеобразных. S-металлы при нагревании энергично реагируют с галогенами, серой, азотом и другими элементами.

О термической устойчивости некоторых соединений этих металлов можно судить по величинам стандартных энтальпий их образований (ΔH_{298}°), которые приведены в табл. 7.3. Некоторые из них получены с помощью расчетов. Из табл. 7.3 видно, что прочность фторидов в ряду $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$ уменьшается, а в $\text{Be} \rightarrow \text{Ba}$ – возрастает, но $\text{Ca} \rightarrow \text{Ba}$ почти не изменяется. Прочность хлоридов, бромидов и иодидов в обоих рядах $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$ и $\text{Be} \rightarrow \text{Ba}$ увеличивается, а гидридов – уменьшается. Четкой закономерности здесь не наблюдается, судя по величине ΔH_{298}° . Прочность сульфидов в ряду $\text{Li}_2\text{S} \rightarrow \text{Cs}_2\text{S}$ уменьшается, а в ряду $\text{BeS} \rightarrow \text{BaS}$ возрастает.

Соли s-элементов I группы, за исключением некоторых солей лития (карбонат, фосфат и др.), легко растворимы в воде, бесцветны, являются типичными ионными соединениями.

Таблица 7.3 Стандартные энтальпии образования некоторых соединений s-элементов ΔH_{298}° (кДж/моль)

M	MF	MCl	MBr	MI	MH	M ₂ S	M ₂ SO ₄
Li	-576,1	-408,78	-318,86	-249,1	-89	-445,1	-1434,28
Na	-570,3	-410,9	-359,8	-287,9	-56,85	-389,1	-1384
K	-566,39	-435,9	-392,04	-327,6	-63,53	-428	-1433,44
Rb	-501,6*	-439,7	-313,5*		-56,4	-297*	-1423,3
Cs	-433,4	-432,9	-344,9	-336,7	-58,1	-280,2	
	MF ₂	MCl ₂	MBr ₂	MI ₂	MH ₂	MS	MSO ₄
Be	-100,1	-472	-331,9	-164,7		-222*	-1196
Mg	-1124,2	-641,8	-519,16	-316,1		-333,7	-1262,63
Ca	-1230	-797	-683,3		-191,8	-478,3	-1424
Sr	-1209		-653,1*	-515*	-176,8	-425	-1444
Ba	-1207	-859,1	-684,9*	-547*	-179,6	-469,8	-1465
Ra		-888,0					-1472,17

* Неустойчивые соединения

Соли s-элементов II группы кристаллизуются в ионной решетке, а при растворении переходят в ионы. Из солей этих металлов легко растворимы в воде галогениды (за исключением фторидов), нитраты, ацетаты, сульфиды, цианиды, тиоцианиды. Сульфаты бериллия и магния легко растворимы, а остальных металлов трудно растворимы в воде. Карбонаты (за исключением бериллия), фосфаты, оксалаты и хроматы также трудно растворимы в воде.

Ионы рассматриваемых металлов бесцветны и в водных растворах гидратированы.

Многие природные соединения s-элементов имеют важное практическое значение. Среди них наиболее распространены минералы: сподумен – LiAl(Si₂O₆) (основное сырье для получения лития); галит – NaCl, тенардит – Na₂SO₄, мирабилит – Na₂SO₄, мирабилит – Na₂SO₄ · 12H₂O, глауберова соль – Na₂SO₄ · 10H₂O, глауберит – Na₂SO₄ · CaSO₄, сильвинит – NaCl · KCl, карналлит – KCl · MgCl₂ · 6H₂O, каинит – KCl · MgSO₄ · 3H₂O, шенит – K₂SO₄ · MgSO₄ · 6H₂O, магнезит – MgCO₃, доломит – CaCO₃ · MgCO₃, кизерит – MgSO₄ · 7H₂O, гипс – CaSO₄ · 2H₂O, арагонит – CaCO₃, кальцит – CaCO₃, флюорит – CaF₂.

Соединения рубидия и цезия в небольшом количестве сопутствуют минералам лития.

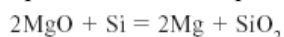
7.1.2. Магний

Получение. Наиболее важным способом получения металлического магния является электролиз расплавленного хлорида магния с добавками некоторого количества хлоридов других элементов, например натрия и кальция. В качестве электродов служат графит (анод) и сталь (катод). Электролиз осуществляют при 720–750°C. Расплавленный магний легче

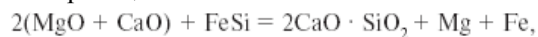
электролита, всплывает на поверхность, периодически извлекается из катодного пространства.

Магний получают также термическими способами – металлотермическим и углетермическим, в обоих случаях магний восстанавливают из MgO. В качестве восстановителя в первом способе часто применяют кремний, а во втором – углерод.

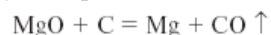
Процесс металлотермического способа выражается реакцией:



Вместо оксида магния исходным сырьем целесообразно взять обожженный доломит ($\text{MgO} + \text{CaO}$), а восстановителем – ферросилиций (или силикоалюминий). Процесс, протекающий при их нагревании, можно выразить реакцией:



углетермический способ выражается уравнением:



(процесс протекает при нагревании до 2000 °С).

В обоих термических способах магний выделяется в виде пара, конденсацией которого получают чистый металл.

Физические и химические свойства. Магний – серебристо-белый блестящий металл, тускнеющий на воздухе; вследствие окисления на поверхности образуется пленка, которая защищает его от химического воздействия окружающей среды. Магний – сравнительно мягкий и пластичный металл, механические свойства которого во многом зависят от его механической обработки. Плотность магния при 20 °С 1738 кг/м³, т. пл. 650 °С.

Магний химически весьма активен ($\varphi = -2,363$ В), является энергичным восстановителем; при нагревании из оксидов и галогенидов выделяет такие металлы, как хром, ванадий, бериллий, титан и другие, трудно восстанавливаемые; магний около температуры плавления (600–650°С) воспламеняется и сгорает на воздухе с образованием оксида и частично нитрида. В виде порошка (или проволоки) он горит на воздухе с интенсивным выделением света и тепла, образуя MgO в состоянии белого густого дыма. На холоду магний с водой не взаимодействует, но при нагревании медленно вытесняет водород. Однако жидкий магний во влажной атмосфере разлагает воду с выделением водорода. Амальгама магния энергично реагирует с водой при обыкновенной температуре. При нагревании магний взаимодействует со многими элементами: азотом, водородом, галогенами, серой, углеродом – с образованием соответственно нитридов, гидридов, галогенидов, сульфидов, карбидов и др. Магний легко

растворяется в разбавленных растворах кислот с выделением водорода, в концентрированной серной кислоте и смеси ее с азотной кислотой не растворяется. Не растворяется также в плавиковой кислоте вследствие образования защитной пленки.

Магний в эфирном растворе взаимодействует с алкил-галоидпроизводными, образуя алкил-магний-галогенид, нашедший широкое применение в органическом синтезе (реакция Гриньяра).

Применение. Магний обладает низкой механической прочностью, он не пригоден для использования в качестве конструкционного материала. Поэтому его применяют в виде сплавов, т. е. легирующие добавки к магнию обуславливают улучшение его механических свойств. Из сплавов на основе магния широкое применение нашли электрон Mg–Al–Zn, в котором содержится алюминия от 3 до 10%, а цинка – до 4,5%. Магнолий содержит 2–30% Mg, а также алюминий и добавки Sb, Cu, W, Cr и др., хорошо поддающиеся обработке. Смесь порошка магния с окислителями применяется в производстве для изготовления осветительных и зажигательных ракет, снарядов, авиабомб, а также кино- и фотоделе в качестве осветительных средств.

Оксид магния MgO образуется при горении магния на воздухе. Встречается в природе в виде минерала периклаза, представляющего собой серовато-зеленые прозрачные мелкие кристаллы. В технике MgO получают прокаливанием магнезита (карбоната магния):



MgO – белый рыхлый порошок, легко растворяется в кислотах, практически нерастворим в воде. Оксид магния – тугоплавкое вещество, является основным сырьем для изготовления тугоплавких изделий (тиглей, лодочек, трубок для сжигания и т. п.), строительных материалов, огнеупорного кирпича для футеровки печей и др. В зависимости от температуры обжига исходного сырья оксид магния получают различного сорта. Так, если природный магнезит (MgCO_3) обжигать при 650–700 °С, то полученный оксид магния, называемый также каустическим магнезитом, будет обладать химической активностью и применяется для изготовления магнезиальных вяжущих веществ (цементов) и др. Последние применяются для изготовления строительных материалов, например ксилолита и фибролита.

Тяжелые сорта магнезии, образующиеся при обжиге 1500–1800 °С, используются в производстве огнеупоров, выдерживающих температуры до 2000 °С. Огнеупоры бывают кислотными, полукислыми и основными, их получают соответственно на основе диоксида кремния, глины и песка,

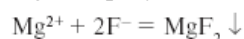
магнезита, а также доломита. Кроме того, бывают и нейтральные огнеупоры на основе хромитов и углерода. Из огнеупоров изготавливают кирпичи, используемые для обкладки конверторов.

Гидроксид магния $Mg(OH)_2$ встречается в виде минерала брусита, представляющего собой тонкие блестящие или зеленые листочки с перламутровым блеском на местах излома.

$Mg(OH)_2$ выделяется из растворов солей магния под действием щелочей в виде объемистого студенистого белого осадка. Слабое основание, растворимость которого при 20 °С составляет 0,018 г/л, а при 100 °С – 0,04 г/л. Гидроксид магния применяется для рафинирования сахара, получения цемента Сореля, огнеупорных материалов, плит и др.

Из галогенидов рассмотрим фторид и хлорид магния.

MgF_2 образуется добавлением к растворам солей магния ионов фтора:



Он получается также при сжигании магния в атмосфере фтора, взаимодействием оксида магния с фтористоводородной кислотой и др.

Фторид магния – бесцветные диамагнитные тетраэдрические кристаллы, плотность 3130 кг/м³, т. пл. 1396°С, трудно растворяется в воде, при 18 °С растворимость составляет 7,6 ммоль/л. MgF_2 с фторидами щелочных металлов образует комплексные соединения, которые можно выразить общими формулами $M^IF \cdot MgF_2$ и $2M^IF \cdot MgF_2$. Они могут быть получены при взаимодействии оксида магния с расплавленными или водными растворами фторидов щелочных металлов. Применяются в производстве матового стекла и керамики, а также для защиты металлов от коррозии.

$MgCl_2$ в большом количестве содержится в морской воде, встречается в калийных месторождениях в виде минерала бишофита $MgCl_2 \cdot 2H_2O$, но чаще в виде двойных солей – карналлита ($MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$), тахгидрата ($MgCl_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$) и др. Безводный хлорид магния можно получить при сжигании металлического магния в атмосфере хлора или при нагревании смеси оксида магния, газообразного хлористого водорода и угля до 650 °С.

$MgCl_2$ – бесцветные кристаллы гексагональной системы, хорошо растворяется в воде. Так, при 0 °С – 34,5%, а при 20 °С – 42,2%, очень гигроскопичное вещество. Его плотность – 2320 кг/м³, т. пл. 715 °С.

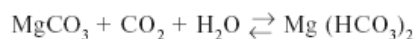
Прокаленный оксид магния и концентрированный водный раствор $MgCl_2$ образуют твердую массу – магнезиальный цемент. Хлористый магний применяется также в ткацком деле в качестве проклейки, придавая ткани мягкость. Кроме того, из него получают оксид магния и другие соединения.

Сульфат магния. Безводный $MgSO_4$ – бесцветные ромбоэдрические кристаллы. Из водных растворов он кристаллизуется в виде различных

кристаллогидратов (с 1–7 и 12 молекулами H_2O). Из них рассмотрим $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, которые встречаются в виде минералов кизерита и эпсомита (горькая соль). Растворимость безводного сульфата магния в воде составляет при 0°C – 25,2%. С повышением температуры она вначале возрастает, а затем уменьшается.

Сульфат магния находит различное применение, например при производстве магнезиальных вяжущих веществ (цементов), в качестве утяжелителя хлопка и шелка. Продукт его обжига с углем ($700\text{--}900^\circ\text{C}$) – оксид магния используется в производстве огнеупоров и ксилолита, а из диоксида серы получают серную кислоту. Сульфат магния применяется также как наполнитель бумаги, в текстильной промышленности при окрашивании в качестве протравы, в медицине для пропитывания марли (что уменьшает горючесть).

Карбонат и бикарбонат магния – соли угольной кислоты MgCO_3 и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. Карбонат MgCO_3 широко распространен в природе в виде минерала магнезита, представляющего собой бесцветные ромбические кристаллы. В воде MgCO_3 трудно растворим. Его растворимость зависит от содержания в воде диоксида углерода, причем с увеличением его количества она возрастает, что связано с образованием растворимого гидрокарбоната магния:



При гидролизе выпадает основной карбонат магния, имеющий состав $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$, который представляет бесцветные кристаллы, плохо растворимые в воде (0,04 г в 100 г воды); его называют также белой магнезией, нашедшей применение в качестве наполнителя резиновых изделий, бумаги, в производстве высокоизоляционных материалов и др. Искусственно полученный основной карбонат служит для получения ряда солей магния.

В природе CaF_2 встречается в виде минерала, называемого плавиковым шпатом, CaF_2 с фтористым водородом образует кислую соль состава $\text{CaF}_2 \cdot 2\text{HF} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, которая сравнительно легко растворяется в воде. Она образуется при обработке гидроксида кальция концентрированной фтористоводородной кислотой. Фторид кальция применяется для получения плавиковой кислоты и других фтористых соединений, а также в производстве эмалей и в медицине.

CaCl_2 – бесцветные ромбические кристаллы, т. пл. 772°C , плотность 5512 кг/м^3 . Сильно гигроскопическое вещество. Безводный хлорид кальция хорошо растворяется в воде с выделением тепла. Хлорид кальция образует четыре кристаллогидрата $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 1, 2, 4, 6$.

Хлорид кальция получается как побочный продукт производства соды по аммиачному способу. Он применяется для получения металлического кальция, используется для сушки газов и жидкостей, его вводят в холодильные жидкие смеси как понижающие температуры замерзания.

CaBr_2 и CaI_2 представляют собой бесцветные кристаллы, первый – ромбической формы, а второй – гексагональной, их т. пл. соответственно – 760 и 718 °С. Оба хорошо растворимы в воде, гигроскопичны, образуют ряд гидратов, среди которых хорошо известны $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Карбонат кальция CaCO_3 в природе встречается в двух кристаллических формах – гексагональной и ромбической, первая известна под названием кальцита, или известкового шпата, а вторая – арагонита. Для кальцита характерно двойное лучепреломление. Растворимость карбоната кальция в воде очень низкая, так, при 18 °С для кальцита – 14 мг/л, а для арагонита – 15 мг/л. Но растворимость в присутствии CO_2 возрастает, что связано с образованием гидрокарбоната:



Этот процесс протекает в природных условиях, когда породы, содержащие известняки, по различным обстоятельствам попадают в водоемы океанов, морей, рек, озер и др. Этим обусловлено накопление в них ионов кальция, которые вместе с ионами магния обуславливают жесткость воды.

Природные известняки – осадочные горные породы, основной частью которых является кальцит (CaCO_3). В качестве примесей они содержат различные оксиды – железа, алюминия, кремния, магния и др. Известняки не имеют постоянного химического состава. Содержание в них кальцита колеблется в широких пределах. В большинстве известковых пород содержится глина, количество которой колеблется в широком интервале. В зависимости от этого известняки делятся на известняки глинистые, в которых содержится от 5 до 12% глины; мергелистые – от 12 до 20% глины, мергели – выше 25% глины.

Известняки служат сырьем для производства стройматериалов, портландцемента, стекла, соды. Они используются в качестве флюсов при выплавке чугуна в доменных печах из железных руд, для получения CO_2 , извести, известкования кислых подзолистых почв и др.

Мрамор – продукт кристаллизации известняков при высоких температурах и давлениях. Он состоит из кристаллов кальцита, его цвет зависит от присутствующих примесей, содержащихся в исходных известняках. Например, пестрый мрамор содержит в большей части примеси оксида железа. Белый мрамор состоит почти полностью из кальцита.

Мрамор хорошо полируется, поэтому применяется как облицовочный и строительный материал. Кроме того, мрамор применяется для скульптурных работ, для изготовления щитов и панелей, используемых в качестве электроизоляторов.

Мел представляет собой почти чистый карбонат кальция (примерно 99% CaCO_3). Он органического происхождения, образуется чаще всего на дне морей в результате накопления органических остатков, а также осаждением карбоната кальция из морской воды.

Мел находит различное применение. Он используется в малярном деле, при производстве бумаги в качестве наполнителя, а также резины, пластических масс. Кроме того, он используется как исходное сырье в производстве стройматериалов (извести, цемента и др.) и стекла.

Сульфат кальция CaSO_4 в природе встречается в виде дигидрата (гипса) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и безводного ангидрита. Гипс – прозрачные моноклинные кристаллы, трудно растворимые в воде, так при 18 °С его растворимость составляет 0,2 г в 100 г воды. При нагревании до 150–170 °С происходит частичная дегидратация гипса с переходом в $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, называемый алебастром, а до 200 °С – полностью теряет кристаллизационную воду.

Ангидрит кристаллизуется в двух формах α - и β -гексагональной системы. Первый образуется при медленном обезвоживании гипса, а второй – крупнокристаллический – образуется при быстром обезвоживании. Эти формы отличаются друг от друга величиной кристаллов. Таким образом, природный минерал ангидрит кристаллический имеет кубическую форму, не растворим в воде, не гигроскопичен, а полученный обезвоживанием гипса имеет гексагональную систему, растворим и гигроскопичен.

Его растворимость при 20 и 100 °С соответственно 0,2 и 0,067 г в 100 г воды, т. е. с повышением температуры она уменьшается. Переход растворимой формы ангидрита в нерастворимую происходит при 400 °С. Растворимость сульфата кальция возрастает в присутствии в воде некоторых солей, например хлоридов аммония и натрия, что связано с образованием двойных солей.

Свыше 1000 °С начинается распад сульфата кальция с выделением серного ангидрида по реакции:



Гипс применяется в строительстве, его основной составной частью является β -полугидрат.

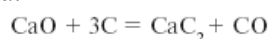
Нитрат кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в безводном состоянии – правильные октаэдрические кристаллы. Из водных растворов выпадает в виде

кристаллогидрата $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, представляющего собой бесцветные моноклинные призмы с т. пл. $42,7^\circ\text{C}$. Известны и другие кристаллогидраты. Тетрагидрат при нагревании выше $51,6^\circ\text{C}$ переходит в безводное состояние. Обе эти соли гигроскопичны и хорошо растворимы. Т. пл. безводной соли – 561°C .

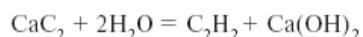
В природе нитрат кальция обычно образуется при гниении азотсодержащих органических соединений в присутствии извести. Его производят из азотной кислоты, полученной синтетически, и гидроксида или карбоната кальция. Вначале его искусственно получали в Норвегии, поэтому он известен и под названием “норвежской селитры”. Он широко применяется в сельском хозяйстве в качестве удобрения.

Карбид кальция CaC_2 химически чистый – бесцветен, но технический продукт, в зависимости от содержания примесей, цвет может измениться от светло-бурого до черного.

Карбид кальция получается при сплавлении оксида кальция с углем при $1900\text{--}1950^\circ\text{C}$ в электропечах по реакции, протекающей с поглощением тепла:



Карбид кальция – важный технический продукт, он является исходным веществом для получения ацетилена по реакции:



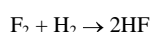
Значение ацетилена, находящего разнообразное применение в технике, исключительно велико, особенно в органическом синтезе. При горении смеси ацетилена с кислородом развивается температура до 3200°C , что используют для сварки и резки металлов.

Карбид кальция применяется для получения цианамиды CaCN_2 , который применяется в сельском хозяйстве в качестве удобрения.

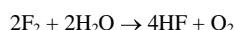
Лекция 8

Химия фтора и его соединений

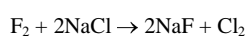
Фтор является наиболее активным неметаллом, сильным окислителем. Фтор - зеленовато-желтый газ с резким запахом. В атмосфере фтора горят многие металлы и неметаллы с образованием соответствующих фторидов. Фтор взаимодействует с водородом с взрывом в темноте и при низких температурах:



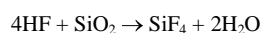
Фтор взаимодействует с водой:



Фтор вытесняет хлор из хлоридов:

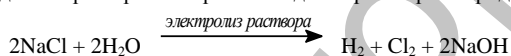


Фтороводородная (плавиковая) кислота является слабой кислотой. Молекулы HF связаны друг с другом водородными связями, образуя молекулы H_nF_n , где $n=2-6$, поэтому плавиковая кислота может образовывать кислые соли, например, KHF_2 . Фтороводородная кислота ядовита, вызывает ожоги кожи. Плавиковая кислота разрушает стекло, реагируя с оксидом кремния (IV) с образованием газообразного SiF_4 :



Химия хлора и его соединений

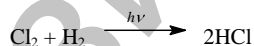
В природе хлор находится в виде хлоридов. В промышленности хлор получают вместе с водородом и гидроксидом натрия при электролизе водного раствора хлорида натрия:



В лаборатории хлор получают при взаимодействии перманганата калия с концентрированной соляной кислотой:

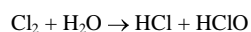


Хлор - тяжелый газ желто-зеленого цвета с резким запахом. Раствор пяти объемов хлора в одном объеме воды называют хлорной водой. Активный окислитель хлор взаимодействует с водородом на свету:



Хлороводород - бесцветный газ с резким запахом, хорошо растворим в воде: в 1 объеме воды при 0°C растворяется более 500 объемов хлороводорода. Раствор хлороводорода в воде называют хлороводородной соляной кислотой. Это сильная кислота, ее соли - хлориды.

При взаимодействии хлора с водой и щелочами происходит диспропорционирование хлора, и наряду с соляной кислотой образуются кислородосодержащие кислоты хлора или их соответствующие соли:

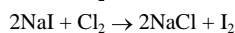
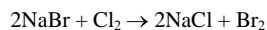


Смесь хлорида и гипохлорита кальция ($\text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{ClO})_2$) называют хлорной или белильной известью. Хлор в количестве 1,5 г на 1 м^3 воды используется для обеззараживания воды. Образующаяся при этом хлорноватистая кислота HClO разлагается с образованием атомарного кислорода ($\text{HClO} \rightarrow \text{HCl} + \text{O}$), который, являясь активным окислителем, убивает микробы, обесцвечивает краски и т.д.

В ряду кислородосодержащих кислот хлора: HClO , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4 - с увеличением степени окисления хлора растет сила кислот, а их окислительная активность уменьшается.

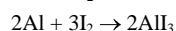
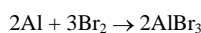
Химия брома, иода и их соединений

В природе бром и иод находятся в виде солей (NaBr, NaI и др.). Их получают действием хлора на растворы этих солей:

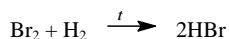


Если хлор - газ, то бром - темно-бурая жидкость с резким запахом, а иод - кристаллическое вещество темного цвета. Изменение фазового состояния галогенов обусловлено увеличением межмолекулярного - дисперсионного взаимодействия, связанного с увеличением размеров и поляризуемости молекул галогенов в ряду хлор → бром → иод.

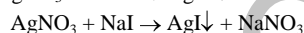
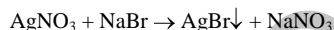
Бром и иод взаимодействуют со многими металлами:



Окислительная способность галогенов уменьшается от фтора к иоду. Так взаимодействие брома с водородом идет лишь при температуре более 300°C, а взаимодействие иода с водородом не идет до конца и является обратимым процессом:



Растворы бромоводорода и иодоводорода в воде являются сильными кислотами. Сила кислот растет в ряду HCl - HBr - HI в связи с увеличением размеров и поляризуемостей этих молекул. Соли этих кислот (бромиды и иодиды) хорошо растворимы в воде. Лишь галогениды серебра малорастворимы в воде.



Бром и иод хорошо растворимы в органических растворителях и могут быть экстрагированы ими из водных растворов. Раствор брома в толуоле или четыреххлористом углероде оранжевый, раствор иода - фиолетовый. С крахмалом иод дает темно-синее окрашивание, исчезающее при нагревании и появляющееся вновь при охлаждении. Восстановительные свойства галогенид-ионов увеличиваются в ряду Cl⁻ → Br⁻ → I⁻ и иодид-ион является сильным восстановителем.



Химия элементов VIA группы

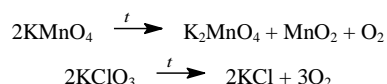
VIA группу образуют четыре неметалла: кислород, сера, селен, теллур, называемые халькогенами, и радиоактивный металл полоний. Атомы элементов VIA группы имеют электронную формулу ns²np⁴. Для них характерны степени окисления -2, 0, +4, +6. У атома кислорода отсутствуют 2d-орбитали, поэтому его валентность равна двум. Наличие d-орбиталей у атомов других элементов позволяет им иметь валентности два, четыре или шесть.

Химия кислорода и его соединений

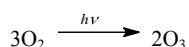
Кислород - самый распространенный элемент, на его долю приходится 47,2% по массе литосферы и атмосферы вместе взятых. Кислород взаимодействует с большинством химических элементов. Белки, жиры и углеводы являются органическими кислородосодержащими веществами. Как животные, так и растения при дыхании поглощают атмосферный кислород. Теплокровные животные погибают без кислорода в течении нескольких минут. С участием

кислорода идет минерализация растительных или животных остатков в почве до NH_3 , CO_2 и H_2O . Без аэрации почва не может быть плодородной.

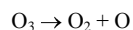
Кислород представляет собой газ без цвета, без вкуса, без запаха. Кислород может быть получен при сжигании и разделении воздуха. В лаборатории кислород получают разложением перманганата калия или разложением хлората калия - бертолетовой соли:



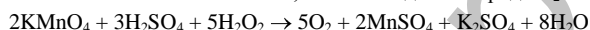
Известны две аллотропические модификации кислорода: кислород O_2 и озон O_3 . Озон может быть получен из кислорода под действием электрического разряда или ультрафиолетового излучения:



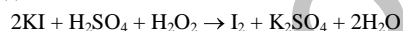
Озон - сильный окислитель. его активность обусловлена распадом его молекул с образованием атомарного кислорода, который более активен, чем молекулярный кислород:



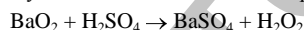
Молекулярный кислород (степень окисления равна нулю) является активным окислителем. Кислород в высшей степени окисления -2 (в оксидах, в воде) окислителем быть не может. В промежуточной степени окисления -1, например, в перексиде водорода, кислород может иметь как окислительные, так и восстановительные свойства. С сильными окислителями пероксид водорода проявляет восстановительные свойства, окисляясь до кислорода O_2 .



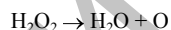
С сильными восстановителями пероксид водорода проявляет окислительные свойства. Кислород при этом восстанавливается до степени окисления -2.



Пероксид водорода может быть получен действием кислот на пероксиды металлов:

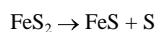


Окислительная активность пероксида водорода, обуславливающая его обеззараживающие свойства, связана с образованием в момент выделения атомарного кислорода:

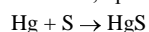


Химия серы и ее соединений

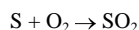
В природе сера встречается в самородном состоянии и в виде минералов, таких как пирит FeS_2 , мирабилит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, и др. Сера входит в состав белков растений и животных. При разложении (гниении) мяса, рыбы, яиц выделяется сероводород H_2S , имеющий неприятный запах. Соединения, содержащие серу, обуславливают горький вкус лука, чеснока, хрена. Элементарная сера не токсична для человека, но имеет фунгицидные свойства. В промышленности серу получают очисткой, перегонкой самородной серы или при разложении пирита:



Чистая сера - хрупкое кристаллическое вещество желтого цвета. Сера имеет несколько аллотропических модификаций: ромбоэдрическую, призматическую, пластическую. Аллотропия серы обусловлена различной структурой кристаллов, построенных из восьмиатомных молекул S_8 . В расплаве серы существуют молекулы S_8 , S_6 , в парах серы - молекулы S_6 , S_4 , S_2 . Сера является типичным неметаллом. Она реагирует с металлами, проявляя окислительные свойства:

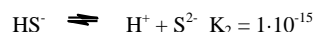
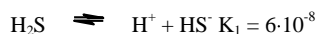


Реагируя с более активными неметаллами сера проявляет восстановительные свойства, например, сера горит:

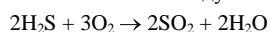


В низшей степени окисления -2 сера образует соединения с водородом - сероводород H_2S и с металлами - сульфид натрия Na_2S и др.

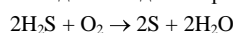
Сероводород - бесцветный газ с неприятным запахом. В водных растворах (с концентрацией менее 0,1М) ведет себя как слабая двухосновная кислота:



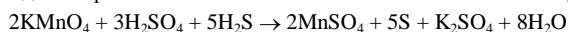
Сероводород имеет восстановительные свойства. На воздухе горит, окисляясь до оксида серы (IV):



При недостатке кислорода H_2S окисляется до свободной серы:

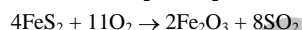
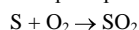


Многие окислители (перманганат калия, дихромат калия, хлор, азотная кислота и др.) окисляют сероводород до свободной серы:

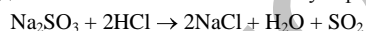


Сульфиды тяжелых металлов малорастворимы в воде и имеют характерные окраски: ZnS - белый, MnS - розовый, CdS - желтый, Sb_2S_3 - оранжевый, SnS - коричневый, CuS - черный.

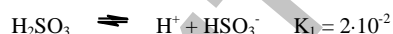
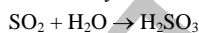
В степени окисления +4 сера образует оксид SO_2 , сернистую кислоту H_2SO_3 , и соответствующие ей соли - сульфиты, например сульфит натрия Na_2SO_3 . Оксид серы (IV) SO_2 (сернистый газ) получают в промышленности при горении серы и обжиге пирита:



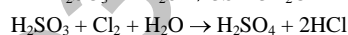
В лаборатории SO_2 получают действием соляной кислоты на сульфит натрия:



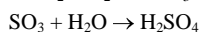
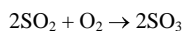
При растворении SO_2 в воде образуется слабая двухосновная сернистая кислота H_2SO_3 :



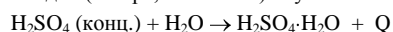
Соединения серы в этой промежуточной степени окисления могут иметь как окислительные, так и восстановительные свойства:



При окислении оксида серы (IV) кислородом в присутствии катализатора (Pt , V_2O_5 или NO) образуется оксид серы (VI) SO_3 . Растворение SO_3 в воде приводит к образованию серной кислоты H_2SO_4 .

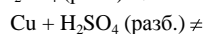
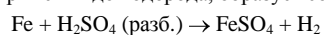


Серная кислота - тяжелая, бесцветная, маслянистая жидкость. Концентрированная 98% H_2SO_4 имеет плотность 1,84 г/см³. 100% H_2SO_4 называется моногидрат. Раствор серного ангидрида SO_3 в моногидрате называется олеум $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3 = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Серная кислота сильная двухосновная кислота, образующая средние соли - сульфаты (Na_2SO_4) и кислые соли - гидросульфаты (NaHSO_4). Серная кислота энергично реагирует с водой, образуя гидраты. Она поглощает пары воды из воздуха, отнимает воду от углеводов (сахара, клетчатки) обугливая их:

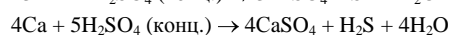
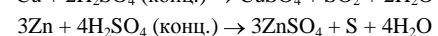
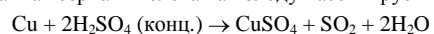


При разбавлении концентрированной серной кислоты нельзя наливать воду в кислоту, можно осторожно наливать кислоту в воду.

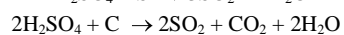
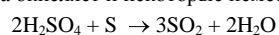
Серная кислота является окислителем. Разбавленная серная кислота реагирует с металлами, стоящими в ряду напряжения до водорода, образует соли и вытесняет водород.



Концентрированная кислота реагирует с большинством металлов (кроме Pt и Au) с образованием солей и выделением продуктов восстановления S^{+6} : оксида серы (IV) - с тяжелыми металлами, серы - с активными металлами, сероводорода - с щелочными и щелочноземельными металлами. Концентрированная серная кислота на холоду пассивирует железо, алюминий и хром.



Концентрированная серная кислота окисляет и некоторые неметаллы:



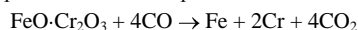
Лекция 10

ХИМИЯ d-ЭЛЕМЕНТОВ

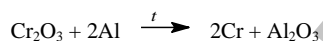
В атомах d-элементов (переходных элементов) заполняется электронами d-подуровень предвнешнего уровня. На внешнем уровне атомы d-элементов имеют, как правило, два s-электрона. Близость строения валентных уровней атомов переходных элементов определяет их общие свойства. Все они являются металлами, имеют высокую прочность, твердость, высокую электро- и теплопроводность. Многие из них электроположительны и растворяются в минеральных кислотах, однако среди них есть металлы, не взаимодействующие обычным способом с кислотами. Большинство переходных металлов имеют переменную валентность. Максимальная валентность, как и максимальная степень окисления, как правило, равно номеру группы, в которой находится данный элемент.

Химия хрома и его соединений

В природе хром находится в виде хромового железняка $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ или $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$. Хром получают восстановлением хромового железняка углем в электрических печах в виде феррохрома, содержащего 60-65% хрома:



Чистый хром может быть получен электролизом растворов или расплавов солей, методом алюминотермии из оксида хрома(III):



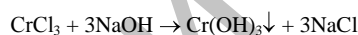
Хром представляет собой ковкий тягучий металл серо-стального цвета.

В степени окисления +2 соединения хрома проявляют основные свойства и являются восстановителями - легко окисляются до более высоких степеней окисления.

Оксид хрома(III) может быть получен разложением дихромата аммония при нагревании:



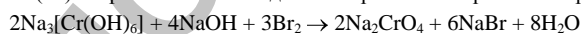
Соответствующий ему нерастворимый гидроксид хрома (III) получают при действии недостатка щелочей на соли хрома(III):



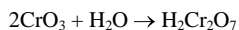
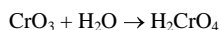
Серо-зеленый гидроксид хрома (III) имеет амфотерные свойства:



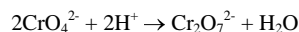
Соединения хрома (III) в щелочной среде имеют восстановительные свойства и окисляются бромом, пероксидом водорода или другими окислителями. Зеленый раствор гексагидрохромата(III) натрия желтеет вследствие образования хромата натрия:



Оксид хрома(VI) имеет кислотные свойства. Ему соответствуют две кислоты: хромовая H_2CrO_4 и дихромовая $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:

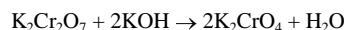


В водных растворах между желтыми хромат-ионами и оранжевыми дихромат-ионами наблюдается равновесие:

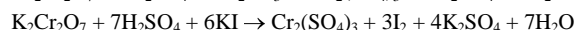
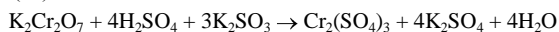


Это равновесие в кислой среде сдвигается в сторону образования дихромат-ионов, а в щелочной среде - в сторону хромат-ионов:





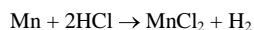
Существующие в кислой среде дихроматы являются сильными окислителями, восстанавливаясь до соединений хрома(III):



Химия марганца и его соединений

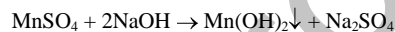
Так же, как и хром, в природе марганец встречается в виде оксидов: пиролюзита MnO_2 , гаусманита Mn_3O_4 , браунита Mn_2O_3 . Встречается марганец и в железных рудах. Совместным восстановлением железных и марганцевых руд получают ферромарганец, содержащий 80-85% марганца и используемый в производстве стали и чугуна. Чистый марганец получают алюминотермией или электролизом растворов сульфата или хлорида марганца.

Марганец - серебристо-белый твердый и хрупкий металл. Марганец вытесняет водород из соляной кислоты, реагирует с серной и азотной кислотами:

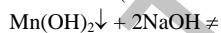


Марганец образует несколько оксидов. С повышением степени окисления марганца, свойства этих оксидов изменяются: оксиды марганца (II и III) - основные, оксид марганца (IV) - амфотерный, оксиды марганца (VI и VII) - кислотные.

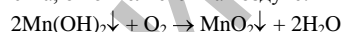
Нерастворимый в воде гидроксид марганца (II) может быть получен действием щелочей на соли марганца:



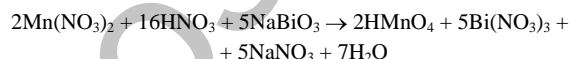
Гидроксид марганца(II) имеет основные свойства (но не кислотные):



а также восстановительные свойства, он окисляется на воздухе:



Действием сильных окислителей, таких как висмутат натрия NaBiO_3 или оксид свинца(IV) PbO_2 , соли марганца(II) могут быть окислены в кислой среде до фиолетовой марганцевой кислоты HMnO_4 .



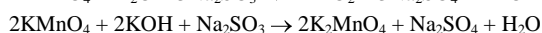
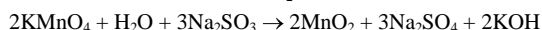
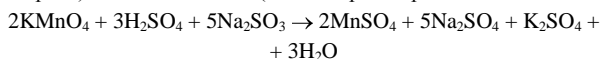
Устойчивый оксид марганца(IV) MnO_2 имеет амфотерные свойства и растворяется в кислотах и щелочах. В кислой среде MnO_2 является сильным окислителем, способным выделить хлор из соляной кислоты:



Оксид марганца(VI) MnO_3 и соответствующая ему марганцовистая кислота H_2MnO_4 неустойчивы. Несколько более устойчивы соли этой кислоты - манганаты, например, K_2MnO_4 , имеющие в растворах зеленый цвет.

Марганцовая кислота HMnO_4 и соответствующие ей соли - перманганаты, например, KMnO_4 , имеют в растворах характерный фиолетовый цвет. Перманганаты являются сильными окислителями, особенно в кислой среде. Продуктами восстановления перманганат-ионов могут

быть ионы Mn^{2+} (бесцветный раствор в кислой среде), черно-бурый осадок MnO_2 (в нейтральной или слабощелочной среде) или ионы MnO_4^{2-} (зеленый раствор в сильнощелочной среде):

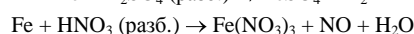
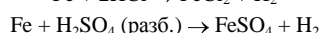
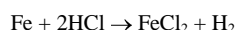


Химия железа и его соединений

Железо является вторым после алюминия металлом по распространенности в природе.

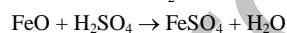
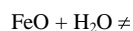
Основные руды: магнетит Fe_3O_4 , гематит Fe_2O_3 , лимонит $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$, пирит FeS_2 . Из руд железо получают восстановлением углеродом в доменных. Получаемое при этом железо содержит около 4% углерода и называется чугуном. При переработке чугуна получают стали, в которых содержание углерода составляет 0,2-2,0%.

Железо является достаточно активным металлом и растворяется в соляной и разбавленных азотной и серной кислотах.



Концентрированные серная и азотная кислоты на холоду пассивируют железо (как и алюминий, и хром)

Нерастворимый в воде оксид железа(II) FeO имеет основные свойства и растворяется в кислотах, но не в щелочах:



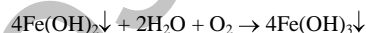
Зеленоватый осадок гидроксида железа(II) $Fe(OH)_2$ получают действием щелочей на соли железа(II).



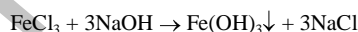
$Fe(OH)_2$ имеет основные свойства:



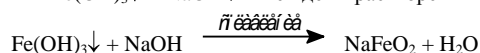
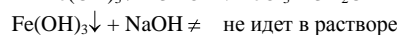
и легко окисляется кислородом воздуха до бурого гидроксида железа (III), проявляя восстановительные свойства:



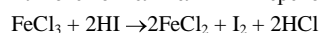
Красно-бурый осадок гидроксида железа(III) $Fe(OH)_3$ получают действием щелочей на соли железа(III).



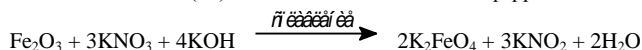
Гидроксид железа (III) имеет амфотерные свойства. Его основные свойства слабее, чем у $Fe(OH)_2$, а его кислотные свойства слабее его основных свойств и проявляются лишь в очень жестких условиях, например, при сплавлении.



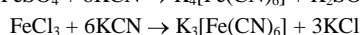
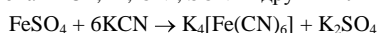
В кислой среде ионы железа(III) являются окислителями и переходят в ионы железа(II):



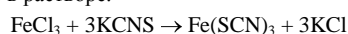
В щелочной среде сплавлением с нитратом калия из соединений железа(III) могут быть получены соединения железа(III) - соли железной кислоты - ферраты:



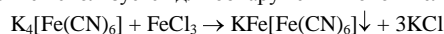
Ионы железа(II) и железа(III) образуют многочисленные комплексные соединения с молекулами воды, аммиака, ионами Cl⁻, F⁻, CN⁻, SCN⁻ и другими лигандами:



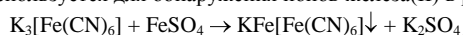
Интенсивная кроваво-красная окраска роданида железа(III) Fe(SCN)₃ служит для обнаружения ионов железа(III) в растворе.



Гексациано(II)феррат калия K₄[Fe(CN)₆] образует с ионами железа(III) темно-синий осадок берлинской лазури, что также используется для обнаружения ионов железа(III) в растворе:



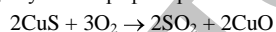
Гексациано(III)феррат калия K₃[Fe(CN)₆] образует с ионами железа(II) темно-синий осадок турбулевого сини, что используется для обнаружения ионов железа(II) в растворе:



Биологическое значение железа велико, железо - составная часть гемоглобина крови.

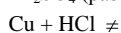
Химия меди и ее соединений

В природе медь находится в основном в виде соединений: халькозина Cu₂S, ковелина CuS, куприта Cu₂O, малахита (CuOH)₂CO₃ и других соединений, но встречается и в самородном состоянии. Получение обычно складывается из нескольких этапов: обжига сульфидов, восстановления полученных оксидов углем и рафинирования меди:

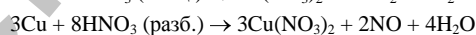
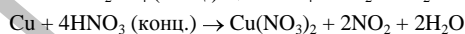
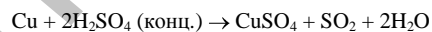


Медь - мягкий красный металл, хорошо проводит тепло и электрический ток. Медь образует сплавы: латунь (60-90% Cu и 10-40% Zn), бронзы (например, 80% Cu, 15%Sn, 5% Zn), мельхиор (80% Cu, 20% Ni) и другие сплавы.

Медь расположена в ряду напряжений после водорода и не реагирует с обычными кислотами в отсутствие окислителей:



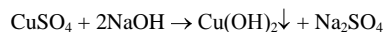
Однако медь реагирует с кислотами окислителями:



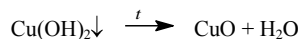
Красный оксид меди(I) Cu₂O образуется при нагревании до 200°C меди на воздухе при недостатке кислорода. Соответствующий оксид CuOH неустоек, распадаясь на оксид и воду, и легко окисляется до Cu(OH)₂. Из соединений меди(I) устойчивы лишь комплексные соединения, например, [Cu(NH₃)₂]OH или H[Cu(CN)₂], или малорастворимые вещества, например белый CuI.

Черный оксид меди(II) CuO получается при нагревании меди на воздухе выше 300°C при избытке кислорода. При нагревании выше 1000°C CuO распадается на Cu₂O и кислород.

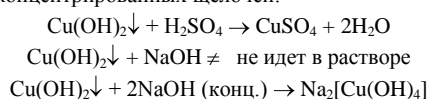
Голубой осадок гидроксида меди(II) Cu(OH)₂ получают действием щелочей на соли меди(II):



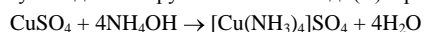
При нагревании этот осадок чернеет вследствие образования черного оксида меди(II):



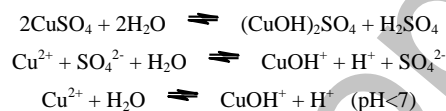
Гидроксид меди(II) Cu(OH)₂ имеет амфотерные свойства с преобладанием основных свойств. Кислотные свойства Cu(OH)₂ не наблюдаются в растворах, но проявляются при сплавлении или действии концентрированных щелочей:



Ионы меди(II) образуют комплексные соединения. Так, образование интенсивно-синего тетрааммина меди(II) используется для обнаружения ионов меди(II) в растворе:



Соли меди(II) имеют вследствие гидролиза кислую среду:



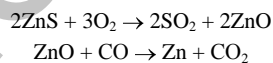
Окислительные свойства для ионов меди(II) мало характерны, но проявляются при взаимодействии с иодид-ионом:



Медь является микроэлементом. В больших концентрациях соединения меди токсичны и используются как пестициды.

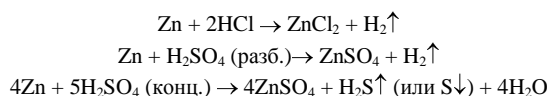
Химия цинка и его соединений

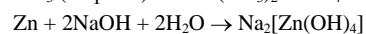
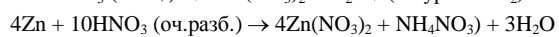
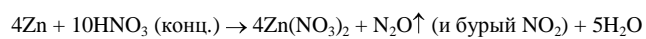
В природе цинк находится в виде сульфидных руд, например, сфалерита ZnS. Получение цинка включает обжиг сульфидов до оксида цинка и дальнейшее восстановление оксида цинка углем:



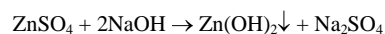
Цинк может быть получен и электролизом растворов солей цинка, например, раствора сульфата цинка.

Цинк - синева-белый пластичный и тягучий металл. Он находится в ряду напряжений до водорода (и до железа) и весьма активен. Для цинка в соединениях характерна лишь одна степень окисления +2. Цинк обычно покрыт защитной оксидной пленкой, разрушаемой при действии кислот и щелочей:

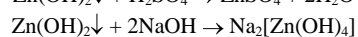
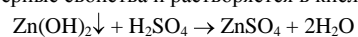




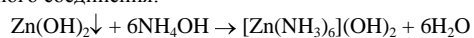
Белый осадок гидроксида цинка $\text{Zn}(\text{OH})_2$ получают действием недостатка щелочей на соли цинка:



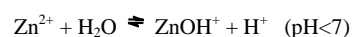
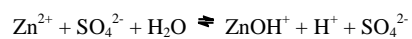
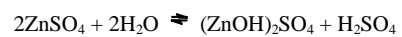
Гидроксид цинка имеет амфотерные свойства и растворяется в кислотах и щелочах:



Гидроксид цинка (в отличие от гидроксида алюминия) растворим и в растворе аммиака с образованием комплексного соединения:



Соли цинка гидролизуются:



Цинк является микроэлементом, при его недостатке нарушается обмен белков и углеводов.

ЧАСТЬ 2

ОСНОВЫ ГЕОХИМИИ

(по материалам Н.К. Чертко)

ВВЕДЕНИЕ

История миграции атомов на Земле и в космосе вызывает величайший интерес в XXI столетии. Перед естественнонаучными школами стоят немаловажные задачи в этой области. В настоящее время внедряются новые приборы, разрабатываются методы исследований микромира в целях реконструкции прошлой жизни природы и прогнозирования состояния микро- и макросистем при изменении условий и процессов. Атомы химических элементов создают невероятное множество соединений в гармоничной системе мироздания, в котором мы находим все, что необходимо живым организмам и человеку.

Среди разнообразных соединений природы геолог должен находить в концентрированном виде все химические элементы, имеющие широкое практическое применение в народном хозяйстве. Для этого необходимо знать природные и техногенные факторы и условия, геохимические процессы, которые приводят к концентрации, миграции и рассеянию химических элементов, а это возможно лишь при реализации теоретических проблем и практических задач такого научного направления, как геохимия.

Данное научное направление создано на базе знаний, систематизированных химией, и практических запросов геологии для поисков месторождений полезных ископаемых. Геохимия связана с десятками естественных дисциплин, которые обогащаются путем взаимного использования информации. Наиболее тесная связь существует между геохимией, минералогией и петрографией, поскольку в этих курсах в этих курсах ведущее место занимает изучение химического состава минералов и горных пород. Термин «геохимия» впервые употребил в 1838 г. швейцарский химик Х. Шёнбейн относительно содержания химических элементов на Земле.

В разные годы ученые каждый по-своему понимали и решали задачи геохимии. Например, Ф. Кларк в своей работе «Данные геохимии» (1924) определил предмет геохимии следующим образом: «Каждую породу ... можно рассматривать как химическую систему, в которой под действием различных агентов могут происходить химические изменения. Каждое такое изменение означает нарушение равновесия с образованием в конце концов новой системы, которая, находясь в новых условиях, будет в свою очередь

стабильной. Исследование этих изменений является предметом геохимии. Определить, какие изменения возможны, как и где они происходят, наблюдать явления, которые сопровождают их, и отметить их окончательный результат – вот задача геохимика».

В. М. Гольдшмидт (1954) считал, что основной задачей геохимии является количественное определение состава Земли и ее частей, установление законов, которые контролируют распределение определенных элементов.

В. И. Вернадский в «Очерках геохимии» (1954) писал: «Геохимия научно изучает химические элементы, т. е. атомы земной коры и, насколько возможно, всей планеты. Она изучает их историю, их распределение и движение в пространстве-времени, их генетические на нашей планете соотношения».

По мысли А. Е. Ферсмана (1956), «геохимия изучает историю химических элементов-атомов в земной коре и их поведение при различных термодинамических физико-химических условиях природы».

В современном учебнике А. И. Перельмана «Геохимия» (1989) дано определение дисциплины: «Геохимия изучает историю атомов Земли и других планет земной группы».

Подводя итоги определения научного направления геохимии можно сказать: *геохимия изучает миграцию, концентрацию и рассеяние химических элементов в геологических структурах под влиянием факторов и процессов при различных термодинамических физико-химических условиях.*

Миграцию химических элементов изучают по проявлению биологического и геологического круговоротов, геохимическим циклам. Температура, давление, концентрация, климат, орография влияют на особенности перемещения химических элементов, а геохимические процессы приводят к их концентрации или рассеянию.

Термин «геохимический цикл» был введен А. Е. Ферсманом (1922) и изменен В. И. Вернадским (1926). Он означал совокупность процессов, в котором элемент после целого ряда миграций возвращается в старое состояние и соединения, чтобы снова начать процесс. Одни круговые процессы протекают в пределах одной геосферы, другие связаны с миграцией вещества в различных оболочках и разных термодинамических условиях. Однако цикл не всегда замыкается и поэтому часть атомов не возвращается в исходные состояния.

Следует вспомнить предложение А. Е. Ферсмана о выделении *геохимических систем* – такого природного сочетания элементов, которые

вызываются основными геотектоническими циклами земной коры или климатическим режимом определенных широтных зон.

Исходя из определений геохимии, можно сформулировать следующие теоретические и практические вопросы, рассматриваемые данным научным направлением.

Прежде всего, необходимо представлять происхождение химических элементов во Вселенной. Широкое использование изотопов в геологии привело к развитию нового направления – *изотопной геохимии*. Изучение закономерностей в химическом составе Вселенной, Земли и ее геосферах позволяет оценивать и прогнозировать различные геологические, геохимические и экологические ситуации. Для оценки результатов миграции элементов широко используется *кларк* – среднее содержание химических элементов в земной коре (термин введен А. Е. Ферсманом в честь Ф. Кларка, который впервые рассчитал средние величины для пород земной коры).

Для того чтобы представить поведение элементов, геохимия изучает связь строения атомов с их свойствами и геохимической классификацией при учете воздействия факторов и процессов.

В геосферах Земли изменяется соотношение между термодинамическими показателями (T – температура, P – давление, C – концентрация), поэтому на миграцию и концентрацию элементов влияют различные геохимические процессы, которые в обобщенной форме выделены в зонах действия магматизма, метасоматоза, метаморфизма, гидротерм и гипергенеза.

Зона гипергенеза изучена лучше, поэтому самостоятельно рассматривается геохимия гидросферы, осадкообразования, глин, газовой оболочки, биосферы.

В геологии важны практические аспекты геохимии, которые рассматриваются в отдельном издании (Н. К. Чертко, Э. Н. Чертко, 2008). Это аналитические методы геохимии, особенности их применения, оценка их производительности и точности. Для поисков месторождений полезных ископаемых применяют геохимические методы. Проводится геохимическое картографирование и районирование как завершающая фаза исследований. На основе общих представлений в области геохимии необходимы обязательное изучение частных региональных вопросов (геохимия Беларуси), анализ условий миграции, концентрации и индикации каждого элемента, их экологии.

Методология, предмет и задачи геохимии. Геохимия является необходимым направлением в цикле геолого-минералогических наук и тесно связана с минералогией и петрографией. Методология геохимии базируется

на общих законах диалектики и, в частности, на изучении закономерностей миграции химических элементов в геологических системах. Предметом изучения геохимии являются атомы химических элементов Земли и космоса, их распределение и миграция в магматических, метаморфических и гипергенных системах под воздействием физико-химических процессов.

Научные задачи геохимии:

1. Изучение форм нахождения элементов, их миграции и концентрации в геосферах Земли и космоса.
2. Выявление законов и закономерностей распространения и концентрации химических элементов в геологических системах.
3. Термодинамика и геохимия магматических, метаморфических и гипергенных процессов.
4. Разработка эффективных геохимических методов поисков полезных ископаемых, элементов-индикаторов генезиса горных пород и месторождений полезных ископаемых.
5. Региональная геохимия.
6. Геохимия изотопов и их применение в геологических исследованиях.

Практические задачи геохимии:

1. Использование методов геохимии для поисков полезных ископаемых.
2. Применение геохимической информации об элементах для индикации некоторых процессов, генезиса пород и минералов.
3. Решение экологических проблем, выявление техногенных геохимических аномалий.

История геохимии, ее состояние и пути развития. До появления в печати термина «геохимия» (Х. Шёнбейн, 1838) ее корни уходят во времена средневековья. Алхимики и их последователи в Европе пытались познать химический состав природных тел (Т. Парацельс, 1541; Г. Агрикола, 1555). Английский врач и химик Р. Бойль (1691) интересовался химией океана и атмосферы. В 1676 г. Х. Гюйгенс высказал идею о единстве химического состава космоса. Э. Галлею (1742) принадлежит первая попытка определения возраста океана по накоплению в нем солей, приносимых реками с поверхности суши. В 1757 г. русский ученый М. В. Ломоносов опубликовал «Слово о рождении металлов от трясения Земли». Он пытался химическими процессами объяснить происхождение горных пород и минералов, рудных жил, высказал мысль о последовательности выделения минералов. Указания на тесную связь минералогии с химией встречаются в работе шведского химика Я. Берцелиуса «Минералогия есть химия земной коры» (цит. по В. В. Щербина, 1972).

Дж. Пристли и А. Лавуазье в середине XVIII в. установили химический состав воздуха, В конце этого столетия Г. Дэви исследовал газы рудничные и вулканов. В 1802 г. В. Говардом в Англии и в 1804 г. Т. Е. Ловицем в России были выполнены первые химические анализы метеоритов. Они обнаружили их минералогическое отличие от горных пород Земли, хотя по химическим элементам отличий не отмечено.

Горный деятель и технолог академик И. Ф. Германн (1789) описал технологию отдельных химических элементов, основанную на изучении химических и физических свойств элементов и их нахождении в природе. В 1815 г. английский минеролог В. Филлипс сделал попытку выяснить средний химический состав земной коры, правильно определил порядок распространения десяти ведущих, указал преобладание O, Si, Al, Fe, а в живых организмах – O, H, C, N.

Польский химик и врач А. Снядецкий в 1804 г. высказал мысль о закономерном круговороте всех химических элементов земной коры. Немецкий ученый К. Бишоф в 1847 г. в монографии по химической и физической геологии доказал значение воды в химических процессах Земли, описал историю многих элементов и их круговорота. Французский геолог Ж. Б. Эли-де-Бомон в XIX в. связал историю химических элементов с магматическими и вулканическими процессами; ввел понятие о вулканических эманациях; развил идеи о связи элементов с геологическими процессами; впервые выяснил концентрацию элементов в породах; нарисовал картину химической эволюции Земли.

В 1838 г. Х. Шёнбейн писал: «Уже несколько лет тому назад я публично высказал свое убеждение, что мы должны иметь *геохимию*, прежде чем может идти речь о настоящей геологической науке, которая, ясно, должна обращать внимание на химическую природу масс, составляющих наш земной шар, и на их происхождение, по крайней мере, столько же, сколько и на относительную древность этих образований и в них погребенных остатков допотопных растений и животных» (цит. по Г. В. Войткевич, В. В. Закруткин, 1976).

И. Брейтгаупт (1849) выяснил закономерности ассоциации минералов в месторождениях, назвал их парагенными. Понятие о *парагенезе* минералов и химических элементов прочно вошло в геологическую науку и геохимию.

Фундамент для возникновения геохимии подготовили открытия двух выдающихся ученых во второй половине XIX в.: открытие в 1859 г. Р. Бунзеном и Г. Кирхгофом *спектрального анализа* и в 1869 г. Д. И. Менделеевым *периодического закона химических элементов*. В это же время утвердилась атомно-молекулярная теория в физике и химии.

Спектральный анализ, который и в настоящее время является ведущим методом, резко увеличил возможности познания химического состава Земли и космоса, включая редкие и рассеянные элементы. Периодический закон химических элементов, сформулированный русским ученым Д. И. Менделеевым, отразил естественную классификацию элементов и стал ключом к расшифровке строения атома, основой геохимии. Д. И. Менделеев занимался также исследованиями *изоморфизма*, химией силикатных минералов, вопросами генезиса нефти.

В конце XIX в. Я. Г. Вант-Гофф установил закономерности сложных солевых равновесий в период образования соляных месторождений. В 1873–1876 г. экспедиция на судне «Челленджер» собрала пробы морских грунтов и воды в Мировом океане, что позволило определить средний химический состав гидросферы, установить постоянство соотношений главных компонентов морской воды на всех географических широтах.

Первая сводная таблица среднего химического состава земной коры была издана Ф. Кларком в 1889 г. Капитальная сводка по геохимии «Data of Geochemistry» вышла в 1908 г. В ней суммированы результаты работ всех исследователей по составу горных пород, почв, вод, приведен баланс основных элементов в коре выветривания. В 1924 г. совместно с геологом Г. Вашингтоном он публикует последнюю уточненную таблицу средних величин распространения элементов в верхнем 16-километровом слое Земли. Эти величины мало изменились и используются в настоящее время. До этого геологи и химики скептически относились к возможности применения принципов и методов физики и химии к минералам.

В 1900 г. периодическая система Д. И. Менделеева была заполнена, за исключением некоторых редких элементов Eu, Lu, Hf, Re. Крупным вкладом явилось открытие Мозли (1914) корреляции между рентгеновскими спектрами и атомными номерами элементов.

К этому времени выросла новая геохимическая школа в Норвегии, возглавляемая Дж. Х. Фогтом и В. Брэггером. Она получила мировую известность, благодаря работам В. М. Гольдшмидта. Его докторская диссертация «Контактный метаморфизм в районе Христиании» стала основополагающей в геохимии. При анализе минеральных превращений в зоне контактного метаморфизма он использовал правило фаз, сформулированное Б. Розенбумом, и показал, что эти изменения можно интерпретировать с позиций принципов химических равновесий. Им были заложены основы экспериментальной геохимии.

Открытие М. Лауэ в 1912 г., заключающееся в том, что правильное расположение атомов в кристаллах приводит к служению кристаллов в

качестве дифракционных решеток для рентгеновских лучей, позволяло определять атомную структуру твердых веществ, т. е. в твердых фазах.

На рубеже XIX–XX вв. возникает геохимическое направление в России. Его развитие связано с именем В. И. Вернадского (1863–1945). Согласно его точке зрения представление о геохимии как науке возникло на фоне новой атомистики, физики и химии в тесной связи с минералогией. Работы В. И. Вернадского охватывают практически все разделы геохимии, освещают важную роль живого вещества в миграции элементов и термодинамику процессов. С его представлениями в области геохимии связано начало дифференциации науки – создание радиогеологии, ядерной геологии, биогеохимии.

Многочисленные работы А. Е. Ферсмана (1883–1945), обобщенные в фундаментальном четырехтомном труде «Геохимия», посвящены изучению миграции химических элементов в зависимости от строения их атомов и физико-химических свойств. Он определил факторы миграции элементов, дал классификации геохимических процессов, выявил последовательность выделения минералов из растворов и расплавов при понижении температуры в зависимости от величины энергии кристаллической решетки, основал геохимические методы поисков полезных ископаемых, подготовил обширный круг своих учеников-геохимиков: В. В. Щербину, А. А. Саукова, К. Власова, Б. А. Гаврусевича, М. Н. Иванишина.

Основоположниками современной геохимии являются Ф. Кларк, В. М. Гольдшмидт, В. И. Вернадский и А. Е. Ферсман. В изучение химических процессов на Земле в XX в. большой вклад внесли русские ученые Ф. Ю. Левинсон-Лессинг (автор химического направления в петрографии), А. П. Виноградов (работы по биогеохимии, редким и рассеянными элементами), Д. С. Коржинский (разработка теории метасоматоза, изучение факторов минеральных равновесий), К. А. Власов (геохимия десилицированных пегматитов и редких рассеянных химических элементов), В. И. Лебедев (изоморфизм, геохимия силикатов), А. А. Сауков (геохимические поиски месторождений), В. С. Соболев (энергия решетки, петрологическая геохимия, физико-химическая интерпретация изоморфизма), А. Ф. Капустинский (второй принцип кристаллохимии), В. В. Щербина (миграция элементов и процессы минералообразования), Л. В. Пустовалов (осадочные геохимические фации), Н. М. Страхов (общая теория литогенеза), А. Н. Заварицкий (петрохимия) А. И. Тугаринов (изотопная геохимия, металлогенические провинции), А. Г. Бетехтин (рудные месторождения гидротермального генезиса), В. А. Жариков (термодинамика геохимических процессов), Г. В. Войткевич (радиоактивная модель Земли,

трансурановые химические элементы), Д. П. Малюга и В. А. Алексеенко (методы поисков месторождений различных полезных ископаемых). Геохимии зоны гипергенеза, почв и ландшафтов посвящены работы Б. Б. Польшова, В. А. Ковды, В. Б. Сочавы, А.И. Перельмана, М. А. Глазовской, Н. С. Касимова, В. А. Снытко, Ю. М. Семенова, Г. Б. Паулюквичуса, В. В. Добровольского, Е. Г. Нечаевой, О. П. Добродеева, С. Л. Шварцева, Н. Ф. Глазовского, Ю. Е. Саг и др.

Из зарубежных ученых весомый вклад в развитие геохимии внесли Н. Боуэн (равновесия многокомпонентных силикатных систем), Э. Ингерсон (эксперименты, геологические термометры, геохимия радиоактивных изотопов), Б. Мейсон (исследования метеоритов), Р. Гаррелс (термодинамические расчеты геохимических процессов), П. Бартон (геохимия рудообразующих процессов на основе физико-химических констант) и др.

Таким образом, разрозненная информация по химическому составу Земли послужила основой формирования геохимии – нового научного направления.

Геохимическая школа Беларуси. В истории развития геохимии в Беларуси, по обобщениям В. А. Кузнецова (1978), выделяются четыре периода, различающиеся научными направлениями. Первый период – становления геохимии как науки – относится к 1953–1956 гг. (с момента организации и работы кафедры геохимии и полезных ископаемых в БГУ под руководством академика К. И. Лукашева. Второй период (1957–1962 гг.) связан с организацией геохимических исследований в Академии наук Беларуси. В 1957 г. была создана лаборатория геохимических проблем. В третий период (1963–1970 гг.) были развернуты широкомасштабные исследования по геохимии с подключением ряда других организаций (БелНИГРИ, Институт почвоведения и др.). Четвертый этап новейших геохимических исследований начинается с 1971 г. Возросла роль глубинных геохимических исследований. Далее приводятся важнейшие их направления.

Отдельные сведения по геохимии кристаллических пород на базе выступа их фундамента у д. Глушковичи Лельчицкого района появились до 1945 г. С 1953 г. началось детальное комплексное исследование геохимии кристаллического фундамента, осадочного чехла и зоны гипергенеза.

Лаборатория литологии и геохимии под руководством академика А. С. Махнача изучала вещественный состав платформенного чехла и кор выветривания, геохимию месторождений полезных ископаемых, палеогеохимическое ландшафтное районирование и эколого-геохимическое

картографирование Беларуси. В. Е. Бордон обобщил исследования по геохимии кристаллического фундамента и осадочного чехла.

Под руководством геохимиков К. И. Лукашева, Г. В. Богомолова, В. А. Кузнецова, В. Е. Бордона, В. К. Лукашева, В. А. Ковалева и М. П. Оношко исследовались эволюция геохимической среды лито- и педогенеза в голоцене и ее роль в формировании геоэкологических условий; геохимические процессы перераспределения радионуклидов; геохимия зоны гипергенеза, биосферы, озерно-болотного литогенеза, геохимические методы поиска полезных ископаемых; искусственные сорбенты; геохимия отдельных элементов.

В лаборатории гидрогеологии под руководством А. В. Кудельского, М. Ф. Козлова проведены исследования по геохимии и подземных вод и рассолов, минеральных вод, радиационного состояния гидросферы, составлены первые гидрогеохимические карты.

Лаборатория литогидрогеохимии, организованная в 1991 г., под руководством А. А. Махнача исследует геохимию системы «порода–вода» в процессах формирования осадочных пород и полезных ископаемых; геохимию подземных рассолов и стабильных изотопов; радиоуглеродный мониторинг окружающей среды республики.

Геохимические анализы выполняются в лаборатории физико-химического анализа под руководством В. А. Кузнецова и В. П. Самодурова.

Геохимические исследования зоны гипергенеза проводятся в БГУ на кафедрах динамической геологии (О. В. Лукашев), почвоведения и геологии (Н. К. Чертко), в Гомельском государственном университете имени Ф. Скорины на кафедре геологии и разведки полезных ископаемых (В. В. Коцур).

1. ПРОИСХОЖДЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

1.1. Эволюция звезд

Современный научный взгляд на эволюцию звезд обобщен Б. С.Ишхановым, И. М. Капитоновым, И. А.Тутынь (1999). В настоящее время общепризнанной считается точка зрения, что элементы Солнечной системы образовались в ходе звездной эволюции (наша галактика – Млечный Путь – насчитывает около 200 млрд звезд). Хотя Вселенная образовалась приблизительно 15 млрд лет тому назад, но и в современную эпоху рождаются звезды. Они конденсируются под действием гравитационных сил из гигантских газовых молекулярных облаков, первичное вещество которых состоит преимущественно из ядер водорода с небольшой примесью ядер гелия. Последние образовались в результате первичного нуклеосинтеза (синтеза ядер) в дозвездную эпоху. Большая туманность Орион – пример такого облака. Звезды образуются из отдельных неоднородностей в компактных зонах облаков. Сжатие их начинается с коллапса внутренней части, т. е. со свободного падения вещества в центре зоны. Гравитационные силы сближают атомы в меньшие и более плотные сгустки.

«Падая» на центр притяжения, молекулы приобретают энергию и при их взаимодействии (столкновении) разрушаются на отдельные атомы. Гравитационное сжатие увеличивает температуру сгустка. Когда соответствующая энергия превосходит энергию активизации атома водорода, в результате столкновений начинают возбуждаться его атомы. Постепенно область коллапса перемещается к периферии, охватывая всю зону. Начинается процесс звездообразования. Переходя в основное состояние, атомы водорода начинают излучать свет с характерными для него спектральными линиями. Объект становится светящимся. Дальнейшее сжатие вещества повышает температуру и оно переходит в ионизированное состояние. Излучение увеличивается на несколько порядков. Образовавшийся сгусток в центре коллапсирующего облака называют *протозвездой*. Падающий на поверхность протозвезды газ (это явление носит название аккреции) образует ударный фронт, что приводит к разогреву газа до 10^6 °С. Затем газ в результате излучения быстро охлаждается до 10^4 °С, образуя последовательные слои вещества протозвезды. Когда масса вещества звезды в результате аккреции достигает 0,1 массы Солнца, температура в центре звезды достигает 10^5 °С, и в жизни звезды начинается новый этап реакции термоядерного синтеза. При такой температуре протекает реакция слияния дейтерия ($D = {}^2\text{H}$): ${}^2\text{H} + {}^2\text{H} \rightarrow {}^3\text{He} + n + Q$ (3,26 МэВ). Горящий дейтерий перемещается к периферии, разогревает внешнюю непрозрачную оболочку протозвезды, что приводит к ее увеличению. Лишняя масса

удаляется «звездным ветром». Обнажается плотная светящаяся часть – звезда.

Сжатие звезды за счет гравитационных сил повышает ее температуру в центре до 10–15 млн °С и создает условия для начала ядерной реакции горения водорода. Выделяемое тепло создает давление, противодействующее сжатию. Звезда приобретает стабильные размеры и светимость. Если масса ее близка к массе Солнца, то жизнь звезды продолжается миллиарды лет, пока идет горение водорода. Это самая длительная стадия в эволюции звезды. Когда запасы водорода истощаются, образовавшийся гелий формирует гелиевое ядро, которое нагревается сильнее водородного. Горение гелия приводит к образованию ядер углерода, который продолжает гореть при более высокой температуре. По мере горения элементов с большим порядковым номером температура и давление в центре звезды увеличиваются с возрастающей скоростью. При массе звезды, равной 25 массам Солнца, реакция горения водорода продолжается несколько миллионов лет, гелия в 10 раз быстрее, кислорода – примерно 6 месяцев, кремния – сутки. На завершающем этапе горения кремния образуются ядра железа – конечный этап термоядерного синтеза и жизни звезды (рис. 1).

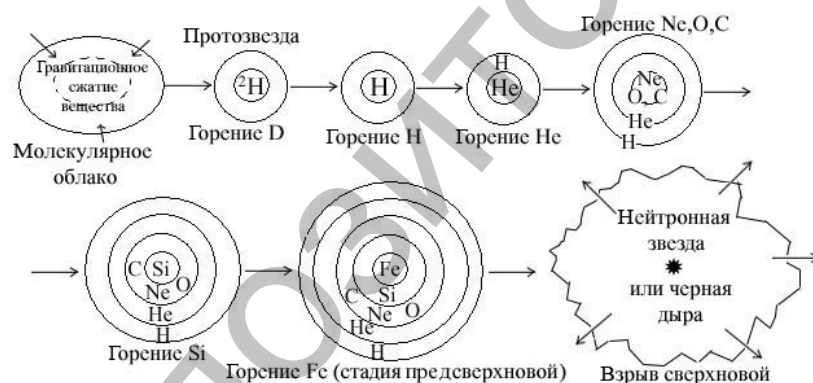


Рис. 1. Основные этапы эволюции массивной звезды ($M > 25 M_{\odot}$)

Масса звезды определяет величину гравитационных сил сжатия, что определяет максимально достижимую температуру и плотность в центре звезды. Поэтому полная последовательность ядерных реакций синтеза возможна лишь в массивных звездах (табл. 1).

Таблица 1

**Теоретические расчеты возможных ядерных реакций в звездах
различной массы**

Масса, M_{\odot} ¹	Возможные ядерные реакции
0,08	Нет
0,3	Горение H
0,7	Горение H, He
5,0	Горение H, He, C
25,0	Все реакции синтеза с выделением энергии

Примечание 1: M_{\odot} – единица измерения массы звезд, соответствующая массе Солнца

Запасов водорода на Солнце при современном темпе его горения могло бы хватить на 100 млрд лет. Однако водород сгорает только в центре Солнца, где его запасов достаточно на 5 млрд лет, после чего оно превратится в красный гигант с возрастанием радиуса в 200 раз. Его внешняя оболочка приблизится к Земле.

При взрыве сверхновой температура резко повышается. Во внешних слоях звезды, где происходят ядерные реакции (взрывной нуклеосинтез), образующиеся потоки нейтронов приводят к появлению химических элементов в области массовых чисел более 60. Химические элементы рассеиваются в окружающее пространство. За последние 1000 лет в нашей Галактике было замечено три вспышки сверхновых.

Самое грандиозное по мощности явление в природе – это слияние двойных нейтронных звезд (в диаметре несколько километров) с образованием огненного шара, напоминающего свечение при взрыве атомной бомбы с испусканием гамма-всплесков.

Темп слияния нейтронных звезд на одну галактику – один раз в 10000 лет. Всего во Вселенной 10 млрд галактик, поэтому каждую минуту сливается одна пара нейтронных звезд. Всплеск дают звезды с аномально великими магнитными полями. Для них характерно пульсарное излучение.

1.2. Происхождение химических элементов

Проблема относительной распространенности химических элементов на Земле и во Вселенной волновала ученых еще до рождения ядерной физики. Вселенная состоит из единого материала, разложенного по ячейкам Периодической системы Д. И. Менделеева: 76 (70) % H, 23 (28) He и 1 (2) % приходится на долю более тяжелых элементов. **Относительная распространенность тяжелых элементов качественно совпадает для всех космических объектов, звезд, метеоритов, межзвездного пространства.**

Во Вселенной преобладают *легкие элементы*. Из *средних по массе элементов* выделяется железо. Чаше других встречаются O, K, Pb.

Содержание элементов в природе и их происхождение связано с законами, управляющими ядерным веществом.

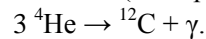
Физики связывают эволюцию элементов с определенными реакциями, в которых из более простых ядер рождаются сложные. Эволюция элементов – результат определенной последовательности ядерных реакций, протекающих во Вселенной, где есть подходящие условия. Предложенные гипотезы образования химических элементов можно разделить на две группы.

Согласно первой группе гипотез все химические элементы образовались в течение нескольких минут из сверхплотной материи при расширении Вселенной путем ядерных реакций между элементарными частицами: протонами, нейтронами, электронами, позитронами, мезонами.

По другой группе гипотез образование химических элементов происходило в массивных звездах, в которых высокие температура и давление создали условия для ядерных реакций и превращения одних элементов в другие. Эта группа гипотез в настоящее время общепризнанна. Исходным материалом для построения всех элементов считается водород – господствующий элемент Вселенной.

Для рождения атомных ядер необходим исходный материал и достаточное количество энергии. Гравитационные силы, сжимая вещество, могли разогреть водородный газ до температуры в несколько миллионов градусов. В ходе ядерных реакций он превращался в гелий. В дальнейшем природе предстояло создать из них элементы Периодической системы Д. И. Менделеева.

После начала синтеза элементов его продолжили гравитационные и ядерные силы. В сердцевине звезды выгорает водород (*N*-Процесс), падает давление, новое гравитационное сжатие поднимает температуру еще выше – до 100 млн °С (*H*-Процесс). При такой температуре роль топлива продолжил вновь образованный из водорода гелий. Ядра гелия приобретали энергию, достаточную для преодоления более высокого, чем у протона водорода, электростатического барьера – α -частицы (*He*-Процесс):



Ядра элементов, захватывая α -частицы, создавали новые химические элементы (*C*-, *O*-Процессы) до железа включительно:



Процесс с участием α -частиц завершается, видимо, к концу активной жизни звезды. Дальше начинали действовать накопившиеся в продуктах

горения кремния нейтроны (*n*-Процесс). Сложные ядра оказались, как бы погружены в «ванну» из этих частиц.

Если звезда остается реакционно устойчивой, после завершения α -Процесса она испытывает дальнейшее сжатие, при котором возникают термоядерные реакции в обстановке статического равновесия. В этих условиях образуются ядра с наиболее устойчивой связью около железа-56. Процесс образования ядер этой группы химических элементов назван *e*-процессом.

Захватывая нейтроны, атомные ядра начали расти по массе, образуя новые средние и тяжелые элементы. Их синтез связан с реакциями нейтронного захвата при еще более высоких температурах (*n*-, *s*-, *r*-Процессы). Процесс нейтронного захвата (*n*) может происходить у ядер с массовыми числами от $A = 20$ до $A = 56$. При достаточном количестве в звездах элементов группы железа цепь нейтронного захвата с последующим β -распадом может продлиться до тех пор, пока не возникнут α -активные изотопы с массовым числом $A > 209$.

В условиях звездных недр может протекать медленный *s*-Процесс и быстрый *r*-Процесс захвата нейтронов. Последний протекает за короткое время (секунды, минуты, часы) в период вспышки сверхновой звезды, аналогично взрыву водородной бомбы, с образованием элементов до ^{254}Cf . Допускается мощная концентрация нейтронов, возникающих в ходе термоядерной реакции.

Самые тяжелые ядра, как предполагают ученые, возникают при вспышке Сверхновой звезды, в которую превращается старая звезда, когда после выгорания топлива внутри ее падает давление. Резкое гравитационное сжатие приводит к взрыву оболочки с захватом глубоких областей звезды. Копившиеся там долгие миллиарды лет сложные ядра – драгоценный продукт эволюции звезды, – проносясь сквозь нейтроны, попадают в межзвездное пространство.

Считается, что нейтроны во время вспышки Сверхновой, подобно песку, заполняющему любую трещину во время самума, быстро в большом количестве забивают сложные ядра, переводя их в разряд самых тяжелых и неустойчивых. Может быть, они как кристаллы в перенасыщенном растворе «растут» постепенно. По первому варианту предпочтение отдается образованию ядер платины, по второму – ядер свинца. Так действовали две модели нуклеосинтеза элементов. Некоторые теоретики допускают, что нейтронная звезда представляет собой остаток Сверхновой и является космической фабрикой, специализирующейся на производстве тяжелых элементов.

Среди тяжелых химических элементов имеются изотопы, относительно обогащенные протонами, которые не могли образоваться под влиянием рассмотренных выше процессов. Для объяснения их образования был предложен процесс протонного захвата (*p*-Процесс). Он может происходить при взрыве Сверхновой, которая содержит много водорода. Есть предположения, что синтез химических элементов непрерывно идет во Вселенной. На Земле новые элементы, возможно, образуются в ее ядре.

В итоге можно заключить, что в синтезе химических элементов участвуют следующие космические процессы, которые обозначаются буквами латинского алфавита.

1. *N* – горение водорода при высоких температурах.
2. *H* – сгорание водорода с образованием He.
3. *He* – горение He с образованием ^{12}C , ^{16}O , ^{20}Ne . Процессы с α -частицами, при которых образуются ^{24}Mg , ^{28}Si , ^{32}S , ^{36}Ar , ^{40}Ca , в результате последовательного захвата α -частиц ядрами ^{16}O и ^{20}Ne .
4. *C* – взрывное горение углерода.
5. *O* – взрывное горение кислорода.
6. *Si* – взрывное горение кремния.
7. *n* – обогащение нейтронами продуктов горения кремния.
8. *e-Процесс* равновесный – статическое равновесие между ядрами, протонами и нейтронами при высокой температуре, объясняющее пик распространенности для Fe.
9. *s-Процесс* медленного захвата нейтронов с образованием элементов до ^{209}Bi включительно.
10. *r-Процесс* быстрого захвата нейтронов с образованием элементов до ^{254}Cf .
11. *p-Процесс* образования богатых протонами ядер.
12. *x-Процесс* с образованием Li, Be и B путем взаимодействия космических лучей с атомными ядрами межзвездной среды.
13. *U-Процесс* космологического нуклеосинтеза до образования звезд.

В зарождении химических элементов участвуют от одного до четырех космических процессов.

По современным представлениям в зарождении конкретных химических элементов участвовали следующие космические процессы.

Химические элементы:	Космические процессы:
H, He	<i>U</i>
Li	<i>x, H, U</i>
Be, B	<i>x</i>
C	<i>He, H</i>

N	<i>H</i>
O	<i>He, H</i>
F	<i>N</i>
Ne	<i>O, He, N</i>
Na, Mg, Al	<i>C</i>
Si	<i>O, Si</i>
P	<i>O</i>
S, Cl, Ar, K	<i>O, Si</i>
Ca	<i>O, Si, s, N</i>
Sr	<i>Si, e</i>
Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn	<i>e</i>
Ga, Ge	<i>e, s</i>
As, Br, Rb, Y, Nb, Zr, Rh	<i>s, r</i>
Th, U	<i>r</i>
Se, Kr, Sr, Mo, Ru, Pd, Cd, Zn, Sn, Sb, Te, I, Xe, Cs, Ba, La и лантаноиды, Hf, Ta, W, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb и Bi	<i>p, s, r</i>

В микромире судьбу атомных ядер решают в основном ядерные и электромагнитные силы. Лишь изредка заметную роль играет слабое взаимодействие. На атомные ядра влияют пи-мезоны с положительным электрическим зарядом. Проскальзывая через ядро, пи-мезон вступает в реакцию с двумя нейтронами. Он превращает их в протоны, а сам покидает ядро в виде отрицательно заряженной частицы. Оставшееся ядро, не потеряв ни одного нуклона, превращается в новый изотоп химического элемента, который в Периодической системе Д. И. Менделеева находится на две клеточки дальше от элемента его породившего.

2. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВСЕЛЕННОЙ

2.1. Химический состав космических тел

Объекты космохимии представлены звездами (95 % массы вещества Вселенной), газовыми и пылевидными туманностями, межзвездным газом, рассеянной космической пылью, планетами, кометами, метеоритами, нейтронами, протонами, электронами, кварками. Они сгруппированы в галактики, которых насчитывается около 1500. По форме преобладают спиральные галактики (61 %), реже встречаются линзовидные (22 %), эллиптические (13 %), неправильные (4 %). В нашей галактике насчитывается около 10^{11} звезд. Планета Земля находится в одном из рукавов спирали.

Химический состав космических тел отражает сложные пути их эволюции и определяется рядом физических и химических факторов: образованием и преобразованием атомов во времени; распределением атомов под влиянием космических причин (тяготение, световое давление, электромагнитные поля и др.); физико-химическим перераспределением групп атомов, электронов, молекул. Н Кларки солнечной атмосферы принято относить к кларкам космоса, которые рассчитывают на 10^6 атомов Si или H. В спектре солнечной атмосферы открыто более 70 элементов с преобладанием H (70 % по массе), He (28), на долю остальных приходится 2 %. Очень мало тяжелых элементов после железа. Согласно Л. Аллерому и Дж. Россу (1976), для 13 элементов получены следующие данные: H – 10^6 % , He – $6,3 \cdot 10^4$, O – $6,9 \cdot 10^2$, C – $4,2 \cdot 10^2$, N – 87, Si – 45, Mg – 40, Ne – 37, Fe – 32, S – 16, Ca – 2,2, Ni – 1,9, Ar – 1,0 %.

При давлении в центре звезды 10^{16} Па и температуре 10^7 К вещество состоит из свободных ядер и электронов (ионизированная водородно-гелиевая плазма). Возможно нейтронное сосуществование, например, пульсары – источники мощного пульсирующего радиоизлучения. Ядерные реакции зависят от температуры звезд. Энергетически более выгодно образование устойчивых ядер с небольшим числом четного количества протонов и нейтронов, поэтому в космосе и на Земле преобладают элементы с небольшими атомными массами.

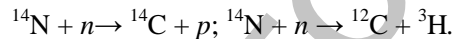
Солнце представляет собой водородно-гелиевый раскаленный шар с плотностью $1,41 \text{ г/см}^3$, который каждую минуту теряет 240 млн т массы путем излучения. Каждый квадратный сантиметр его поверхности излучает $375 \cdot 859,48$ Дж/мин. Отличие по химическому составу поверхности и глубинных частей незначительное. Состав Солнца по углероду и инертным газам близок к составу Земли, что указывает на генетическое единство всех

тел солнечной системы. Космохимия звезд однообразнее и проще геохимии Земли.

В настоящее время Солнце движется между рукавами созвездия Стрельца и пройдет это расстояние через 4,6 млрд лет. При вхождении в спиральный рукав условия для живых организмов ухудшаются, так как в них образуются новые звезды. Здесь вспышки Сверхновых звезд выбрасывают высокоэнергетические лучи, что губительно для всего живого.

Газовые туманности состоят из сильно разреженных газов, представляющих собой извержения из звездной материи. Соотношение Н : Н : О в газовых туманностях 1000 : 10 : 0,01.

Космические лучи – это поток частиц и атомных ядер очень высокой энергии, состоящих в основном из протонов p (90 %). Многие космические частицы обладают электрическим зарядом, поэтому отклоняются магнитным полем планеты. С ростом магнитной жесткости частицы будут глубже проникать в магнитное поле. В земной атмосфере они образуют вторичное излучение, в котором встречаются все элементарные частицы с высокой проникающей способностью. Поток космических лучей за пределами Земли составляет 10 частиц/см²/мин. Космические нейтроны (n) образуют вторичные радиоактивные изотопы в верхней части атмосферы, преобразуют атомные ядра азота:



Образуются таким путем и радиоактивные изотопы: ^{10}Be , ^{22}Na , ^{26}Al , ^{32}Si , ^{36}Cl , ^{39}Ar .

Космические частицы – по сравнению с Солнечной системой беднее Н, He, Li, Be, B, но богаче тяжелыми металлами. За сутки на поверхность Земли поступает до 100 т космической пыли, метеоритов.

Метеориты – обломки космической материи. Изотопный состав по С, О, Si, Cl, Fe, Ni, Co, K, Cu, Ga, U такой же, как изотопный состав этих элементов земного происхождения. Различие в изотопах по некоторым редким элементам и инертным газам (He, Ne, Kr, Xe) образуется из-за облучения метеоритов космическими лучами.

По составу метеориты бывают металлические (Fe, Ni), силикатные (Si, Al), сульфидные (FeS и др.). Самые распространенные каменные (аэролиты) метеориты (90 %). Среди каменных преобладают хондриты, для силикатной части которых характерны «хондры» – шарики диаметром около одного миллиметра из стекла или нераскristализованного материала. «Хондры» не встречаются в земных условиях и могут выполнять роль индикатора при изучении генезиса метеоритов.

Редко встречаются углистые хондриты с добавлением графита, органического вещества и аминокислот, еще реже – ахондриты без «хондр», близкие по составу к земным изверженным породам.

Средний состав хондритов следующий: O (33,24 %), Fe (27,24), Si (17,19), Mg (14,29), S (1,93), Ni (1,64), Ca (1,27), Al (1,22), Na (0,64), Cr (0,29), Mn (0,25), P (0,11), K (0,08 %) (Б. Мейсон, 1971).

Считается, что хондритовые метеориты возникли между Марсом и Юпитером при распаде астероидов с радиусами до 370 км. Относительная частота выпадения метеоритов разных классов по Дж. Вуду (1971) следующая: хондриты (85,7 %), ахондриты (7,1), железные (5,7), железно-каменные 1,5 %. Поверхности Земли ежегодно достигает 500 метеоритов размером меньше 10 см в диаметре. На Земле известно 150 кратеров от падения метеоритов: в Северной Америке 52, Европе 36, Азии 20, Австралии 18, Африке 16, Южной Америке 8. Известен кратер от астероида диаметром 1,2 км в штате Аризона (США), образовавшийся 50 тыс. лет назад. Кратеров диаметром более 10 км насчитывается 60, меньше 10 км – 90. Для глобальной катастрофы достаточно падения метеорита диаметром 1 км с радиусом разрушения 200–300 км. При падении его в океан высокие волны затопят участки суши на низменностях. В марте 1989 г. астероид диаметром около 300 м пересек орбиту в точке, где всего лишь 6 часов назад находилась Земля. Наземные службы зарегистрировали его лишь после удаления от планеты. Поэтому необходимо направлять усилия на усовершенствование сети наблюдений за небесными телами и разработку способов нейтрализации небесных тел, появляющихся в зоне притяжения Земли.

Метеориты позволяют получать данные по абсолютной распространенности нелетучих компонентов при наличии представительных аналитических данных.

Планеты солнечной системы

Геохимия планет изучена недостаточно. Лишь во второй половине XX в. наблюдения за планетами с Земли дополняются информацией со спутников и межпланетных станций. Рассмотрим особенности химического состава планет, за исключением Земли, о которой информация будет изложена в последующих главах.

Планеты отличаются по размеру, плотности, массе, расстоянию от Солнца и другим параметрам. Они делятся на две группы: внутренние (Меркурий, Венера, Земля, Марс) и внешние (Юпитер, Сатурн, Уран, Нептун). Их разделяет кольцо астероидов между Марсом и Юпитером. По

мере удаления от Солнца планеты, вплоть до Земли, увеличиваются и становятся более плотными ($3,3\text{--}3,5\text{ г/см}^3$), а внешние планеты уменьшаются, начиная с Юпитера, и менее плотные ($0,71\text{--}2,00\text{ г/см}^3$). Во внутренних планетах выделяются силикатная и металлическая фаза, последняя выражена у Меркурия (62 %). Чем ближе к Солнцу планета, тем больше она содержит металлического железа. Внешние планеты сложены газовыми компонентами (H, He, CH₄, NH₃ и др.). Планеты имеют по одному и более спутнику, за исключением Меркурия и Венеры. Химический состав планет приведен по Д. Ротери (2005).

Меркурий. Ось вращения перпендикулярна плоскости его орбиты, поэтому времена года отсутствуют. Период вращения вокруг оси совпадает с периодом вращения вокруг Солнца. Меркурий повернут одной стороной к нему.

Поверхность покрыта кратерами. Имеются узкие и длинные хребты. Кора андезитовая, как на Луне, возраст 3,9–4,4 млрд лет. Ядро массивное металлическое с радиусом, равным 3/4 радиуса планеты. Атмосфера разреженная и содержит O, Na, He, K. В нее заходят газовые струи от Солнца, состоящие из H и He. Из-за высокой температуры на освещенной стороне горные породы выделяют в атмосферу натрий. Исследовал планету аппарат «Маринер-10».

Венера вращается в противоположную сторону, по сравнению с Землей. Сила тяжести почти такая же, как на Земле. Отсутствует смена времен года. По размерам, плотности, а также давлению и температуре на высоте 50 км она сходна с Землей, а солнечной энергии получает в два раза больше.

Атмосфера состоит из CO₂ (96,5 %), N₂ (3,4) вулканического происхождения, около 0,1 % приходится на H₂, O₂, H₂O, CO, COS, SO₂, S₂, H₂S, SF₆, HCl, HF, Ne, Ar, Kr, Xe. Предположительно облака состоят из паров и капелек серной кислоты. Процесс образования сернокислого тумана замедленный. За день образуется 25 капель на 1 см³ с диаметром 1,5 мкм. В нижних слоях атмосферы из-за высокой температуры кислота разрушается. Оксид углерода реагирует с серным ангидридом и образует углекислый и сернистый газ. У поверхности планеты оксид углерода отнимает у сернистого газа кислород с образованием газообразной серы. В наэлектризованной атмосфере зарегистрировано 50 молний в секунду в одном месте, а на всей Земле для сравнения – 100. Атмосферное давление в 100 раз выше земного. На высоте облаков атмосфера планеты вращается со скоростью 100 км/с, ниже 10 км – 1 м/с, на поверхности – не более 1 м/с, но эта скорость валит с ног из-за высокой плотности. Господствует западное направление ветра. Дневное освещение аналогично пасмурному дню.

Поверхностный грунт состоит на 50 % из SiO_2 . В нем отождествлены элементы Al, Mg, Ca, Fe, K, Mn, Ti, S, Cl, U. Породы близкие к гранитоидам. Горы занимают 8 % всей поверхности, максимальная высота до 11 км (г. Максвелла). Преобладает низменная и волнистая равнина с множеством кратеров диаметром до 280 км, плоскогорья на высотах примерно 3500 м.

Луна – спутник Земли. Поворот вокруг оси совпадает с поворотом вокруг Земли (27,3 суток). Атмосфера отсутствует. На поверхности реголит (пыль) мощностью до нескольких метров. Реголит состоит из осколков магматических пород, шлакообразных частиц и застывших капель расплавленной магмы, спекшихся друг с другом и образовавших губчатую массу. «Материки» занимают 85 %, «морья» (пониженные места) 15 % и представлены базальтовой породой. Химический состав отражает высокотемпературные условия его образования. Исследованные породы изверженные, они кристаллизовались при температуре 1210–1060 °С с силикатного расплава, обогащенного железом. Ведущие минералы: пироксен, плагиоклаз, ильменит, оливин. Малоизвестные для земных условий минералы: пироксенманганит (обогащен Mn), феррапсевдобрукит (Fe, Mo, Ti), транквилитит (TiZrO_4) и др. В породах среди O, Si, Fe, Ca, Mg, Al, Ti повышенное количество Fe, Ti, Zr и редких земель. Выделяются элементы группы железа (V, Cr, Mn, Co, Ni), молибдена (Y, Zr, Nb, Ta).

Марс обращается вокруг Солнца против хода часовой стрелки и каждые 780 дней находится на минимальном расстоянии (противостояние) с Землей – 55 млн км, на максимальном 102 млн км. Ось вращения наклонена к плоскости орбиты под углом 65°.

Атмосфера разреженная, давление в 160 раз меньше, чем на поверхности Земли. У полюсов облака голубые и состоят из CO_2 , небо тускло-розового цвета. Атмосфера состоит из CO_2 на 95 %, по другим источникам – на 75 и 50 %, N_2 (2,5), Ar (1,6), O_2 (0,1–0,4), CO (0,06), H_2O (0,03 %), очень мало Ne, Kr, Xe. Имеются пары воды, аэрозоли образуются за счет пылевых бурь. Скорость ветра около 100 м/с. Лед состоит из CO_2 и частично H_2O . Ядро малое (5–9 % массы планеты), литосфера мощная. Выделяют древнюю кратерированную кору и базальтовые «морья» в депрессиях. Высота гор до 27 км, они занимают 2 / 3 поверхности планеты. В грунте Марса содержится Fe – 12–14 %, Si – до 20, Ca – 4, Al – 2–4, Mg – 5, S – 3 %, а также другие элементы.

Юпитер – самая большая планета Солнечной системы и близкая по размерам (в 10 раз меньше диаметра Солнца) и массе к небольшой звезде, имеет низкую плотность. Совершает оборот вокруг своей оси за 10 часов. Имеет 16 спутников. В атмосфере образуются неподвижные вихревые образования и оглушительные раскаты грома и молнии.

Атмосфера на 90 % состоит из H_2 и на 10 % из He с незначительной примесью метана, аммиака, воды. Магнитное поле в 50 раз сильнее земного, поэтому вокруг планеты имеются мощные пояса заряженных частиц. Характерны полярные сияния и мощные радиоизлучения в виде шумов. Поверхность представлена металлическим водородом (80 %) в твердой фазе и гелием (20 %). На глубине 0,02 радиуса планеты находится жидкий слой молекулярного водорода. Ядро Юпитера железосиликатное. Внутреннее излучение планеты на 60 % больше, чем приток энергии от Солнца. При высокой температуре и давлении атом водорода разрушается и ведет себя как металл, создавая магнитное поле.

Сатурн уступает Юпитеру по массе и размерам с самой низкой плотностью ($0,71 \text{ г/см}^3$) среди планет. Имеет 17 спутников. Толщина всех колец вокруг планеты 2 км. Это камни, покрытые льдом в поперечнике до 10 м, ширина всех колец 400 тыс. км. Атмосфера состоит из водорода (97 %) и гелия (3 %), аммиака, метана, этана и ацетилена. Скорость ветра достигает 1800 км/ч, что в 20 раз больше штормового ветра на Земле. Мощность газовой атмосферы 1000 км. Поверхность представлена океаном из H_2 и He. Ядро расплавленное силикатно-металлическое.

Уран и *Нептун* по химическому составу сходны с Юпитером и Сатурном. Уран движется в Солнечной системе лежа на боку, и ось вращения лежит почти в плоскости его орбиты. Атмосферы планет состоят из водорода (80–83 %), гелия (15–18), метана (3), аммиака, этана, ацетилена, воды. Отмечены перистые облака из метана, которые придают голубой цвет планетам. Недр этих планет на 20 % состоят из He и H_2 , на 80 % из более тяжелого вещества железо-силикатного состава.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЗЕМЛИ И ЕЕ ОБОЛОЧЕК

Строение и состав Земли

Земля делится на несколько оболочек (слоев), имеющих близкие особенности условий существования химических элементов и характерных геохимических процессов: ядро (твердое и жидкое), мантия (нижняя и верхняя), астеносфера, поверхность Мохоровичича (промежуточный слой), литосфера (нижняя – базальтовый слой, граница Конрада, средняя – гранитный, гранитоиды, верхняя – метаморфическая зона и кора выветривания. Геохимия сфер Земли, термодинамика и геохимия ядра и мантии представлена в работах Н. П. Семененко (1987), О. Л. Кускова, Н. И. Хитарова (1982).

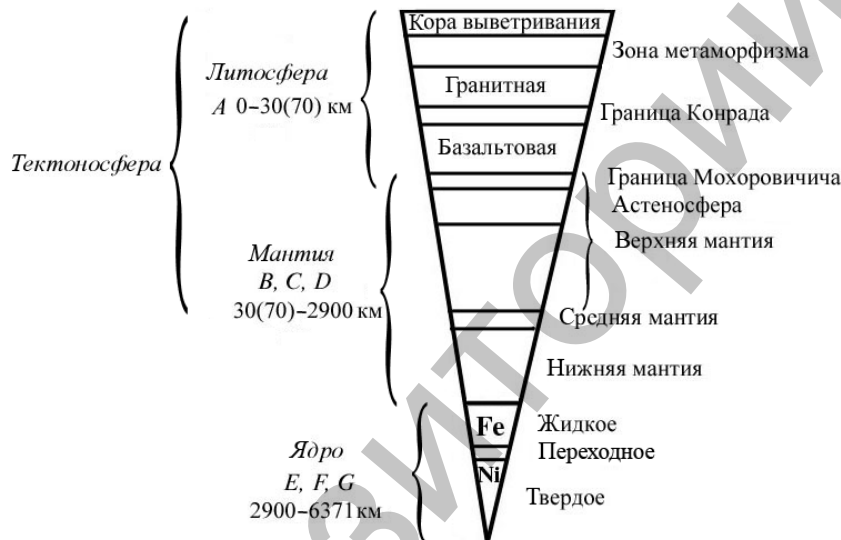


Рис. 2. Строение Земли

Ядро предположительно твердое (G 5100–6371 км) с плотностью 12–13 г/см³, верхняя (E 2900–5000 км) часть его – жидкая. Переходное ядро F на глубине 5000–5100 км. Считают, что состав ядра соответствует железным метеоритам (Fe 80,78 %, Ni 8,59, Co 0,63 %). По предположению В. А. Рудника, Э. В. Собоновича, в ядре содержание железа около 90,2 %, никеля 9,04 %. Возможно, в железо-никелевом ядре имеется примесь легких элементов (Si, S, Al, O). Существует также мнение о гидридном (соединение элементов с водородом) и карбидном (металлы + неметаллы + C, SiC, Fe₃C, WC, TiC, CaC₂) ядре Земли. Согласно А. Ф. Капустинскому, в ядре Земли

вещество состоит из ядер атомов в электронной плазме, поэтому его называют зоной «нулевого химизма», «центросферой». По экспериментальным данным О. Л. Кускова, Н. И. Хитарова (1982), внешнее ядро может быть железо-никелевым, внутреннее – состоять из чистого железа. Кремний является одним из наиболее приемлемых элементов-примесей во внешнем ядре. В нем могут быть углерод, сера, возможно, кислород.

Нижняя мантия (слой *D* 1000–2900 км) считается силикатно-сульфидной. Ее химический состав соответствует каменным метеоритам: O – 35 %, Fe – 25, Si – 18, Mg – 14, S – 2, Ca – 1,4, Al – 1,3, Ni – 1,35, Na – 0,7, Cr – 0,25, Mn – 0,20 %. А. П. Виноградов подвергает сомнению существование сульфидной оболочки, исходя из изотопного состава свинца, подтверждающего разновозрастность рудных образований. В мантии, по О. Л. Кускову и Н. И. Хитарову (1982), согласно первой гипотезе процессы восстановления невозможны, а по второй – происходит восстановление силикатов до железокремниевого состава, формирующего впоследствии внешнее ядро Земли.

Переходная зона (слой *C* 400–1000 км) имеет, возможно, силикатно-магнезиальный состав. Ее большую плотность объясняют формированием минералов с более плотной упаковкой (стишовит, шпинель, периклаз и др.). Основным компонентом допускается оливин Mg_2SiO_4 .

Верхняя мантия (слой *B* от 30 до 400 км) считается неоднородной по элементарному и изотопному составу. Ряд авторов приравнивают ее состав к хондритам. На глубине до 200 км расположен мягкий пластичный слой с пониженной скоростью распространения сейсмических волн, получивший название *астеносферы*. Она выражена в складчатых областях (осадочные отложения) и практически отсутствует на платформах. Считается, что перемещение вещества в астеносфере – причина вулканизма и тектонических подвижек.

В мантии вещество близко до металлического состояния. Породы верхней мантии соответствуют ультрабазитам, имеют разный состав и при выходе на поверхность близкие к пиролиту (пироксено-оливиновая порода). При плавке пиролит образует базальтовую магму и остаточный перидотит.

Граница Мохоровичича по одной гипотезе разделяет химически разные слои, по другой – это поверхность фазового перехода, но она не исключает наличия химической границы.

Литосфера (слой *A* от 0 до 30–70 км) залегает выше астеносферы и у поверхности в зоне окисления называется *корой выветривания*. По изменению скорости сейсмических волн литосферу делят на верхнюю часть

(гранитный слой) и нижнюю часть более тяжелую (базальтовый слой). Их разделяет *поверхность Конрада*.

Тектоносфера выделена В. В. Белоусовым, объединяет литосферу, астеносферу и верхнюю мантию, с которой связаны тектонические и магматические процессы. Ю. М. Пушаровский (1999) распространяет понятие тектоносферы на всю мантию. **Сойферт** (1990) включает область Земли, занимаемую плитами мощностью 400–700 км.

Причины, вызвавшие разделение литосферы и мантии, пока не ясны. Считается, что часть мантии, сформировавшаяся в результате низкотемпературной аккреции космической пыли, претерпела вторичное расплавление под воздействием тепла, генерируемого радиоактивными элементами. В результате этого вещество с малым удельным весом постепенно переместилось к внешней поверхности Земли. Эти породы имеют менее плотную упаковку и обогащены U, Th и ⁴⁰K.

По геотермическим исследованиям В. А. Магницкого (1965), наиболее вероятны следующие температуры глубин Земли:

100 км – 1100–1300 °С,
400 км – 1400–1700 °С,
2900 км – 2200–4700 °С.

Мантия и ядро примерно одинаковы по мощности (~ 3000 км), а литосферу можно представить лишь в виде узкой полоски. Плотность пород увеличивается от поверхности к ядру (табл. 2).

Таблица 2

**Основные свойства оболочек Земли
(Г. В. Войткевич, В. В. Закруткин, 1976)**

Оболочка	Индекс слоя	Интервал глубин, км	Интервал плотности, г/см ³	Доля от объема Земли, %	Масса, 10 ²⁵ г	Масса, %
Литосфера (кора)	A	0-30 (70)	2,7-3,0	1,55	5	0,8
Верхняя мантия	B	30 (70)-400	3,32-3,65	16,67	62	10,4
Переходная зона мантии	C	400-1000	3,65-4,68	21,31	98	16,4
Нижняя мантия	D	1000-2900	4,68-5,69	14,28	245	41,0
Верхнее жидкое ядро	E	2900-5000	9,40-11,50	15,16		
Переходная зона ядра	F	5000-5100	11,5-12,0	0,18	188*	31,5*
Центральное твердое ядро	G	5100-6371	12,0-12,5	0,76		

* – для всего ядра

По объему пород лидирует мантия, занимая половину объема Земли, а по массе (67,4 %) еще больше превосходит ядро и литосферу. Мантия по химическому составу ближе к литосфере. Содержание O, Si, Mn, P у них примерно одинаковое. По сравнению с мантией литосфера обеднена Mg, Cr, а концентрация Fe лишь незначительно ниже.

Общий химический состав Земли (табл. 3) в массовых процентах кремниво-кислородно-железистый, литосфера – алюминиево-кремниво-кислородная, метеориты (табл. 4) – кремниво-железисто-кислородные, что подтверждает общность их природы с Землей.

Сравнительное содержание химических элементов, по данным Г. Вашингтона и А. Е. Ферсмана (см. табл. 3), показывает сходство количественного содержания элементов. Существенное различие получено для серы, кобальта, марганца. Возможно, объем выборок по этим элементам у авторов был разным. Кроме того, анализы выполнялись в разных лабораториях, что повлияло на точность определения химических элементов.

Таблица 3

Общий химический состав Земли, мас. %

Элемент	По		Элемент	По	
	Г. Вашингтону	А. Ферсману		Г. Вашингтону	А. Ферсману
Fe	39,76	39,90	Na	0,39	0,52
O	27,71	28,55	Cr	0,20	0,26
Si	14,53	14,47	Co	0,23	0,06
Mg	8,69	11,03	P	0,11	0,12
Ni	3,16	2,96	K	0,14	0,15
S	0,64	1,44	Ti	0,02	–
Ca	2,52	1,38	Mn	0,07	0,18
Al	1,79	1,22			

Первичная дифференциация элементов

По последовательности преобладающих химических элементов Земля в целом и метеориты практически дублируют друг друга. Отдельно следует выделить распределение элементов на Солнце и в литосфере.

В табл. 4 приведено последовательное убывание 14 элементов, из которых практически полностью построена Земля, доля других составляет лишь 0,1 % от массы планеты. В других объектах Вселенной эти же элементы также ведущие, за исключением H и He на Солнце, хотя последовательность их по содержанию другая. Обычно Fe, Si, Mg являются лидерами, за ними следуют Ni, Na, Ca, Al. Ни один элемент с номером более 30 не появляется в объектах, за исключением Ba в литосфере. Основные различия валового химического состава Земли и литосферы в том, что Fe и

Mg менее распространены в литосфере, нет среди ведущих элементов Ni и S, но увеличена доля Al, Ca, Na. Это позволяет предположить, что дифференциация вещества Земли привела к концентрации относительно легких и легкоплавких алюмосиликатов щелочных металлов на поверхности.

Таблица 4

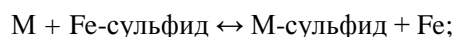
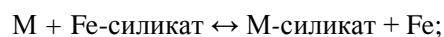
Относительная последовательность понижения распространенности элементов, вес. % (Б. Мейсон)

Солнце	Метеориты	Земля в целом	Литосфера
H	O	Fe	O
He	Fe	O	Si
O	Si	Si	Al
C	Mg	Mg	Fe
N	S	Ni	Ca
Si	Ni	S	Na
Mg	Ca	Ca	K
S	Al	Al	Mg
Fe	Na	Na	Ti
Ca	Cr	Cr	H
Ni	Mn	Mn	P
Na	P	Co	Mn
Al	Co	P	F
Cu	K	K	Ba

Первичная дифференциация элементов Земли представляется следующим образом. Если хондриты рассматривать как планетезимали (твердые тела во Вселенной), сохранившиеся со времен допланетной стадии существования Солнечной системы, то Земля образовалась в результате их постепенного слипания, что подтверждается табл. 4 по сходству и расположению в них ведущих элементов. Хондритовые метеориты состоят из трех групп твердой фазы: металла в виде никелистого железа, что соответствует ядру Земли, сульфидов с преобладанием железа (состав нижней мантии) и силикатов в виде оливина и пироксена (преобладают в литосфере). Другие элементы распределяются между этими группами в соответствии с их относительным сродством к металлу, сульфиду или силикату. Состав этих групп в метеоритах по существу определяется равновесием в системе Fe–Mg–Si–O–S, в которой кислорода больше, чем серы, но их вместе недостаточно, чтобы связать катионы элементов. Поскольку Fe имеет большую распространенность, чем Mg и Si, легче восстанавливается до металла и обладает большим сродством к сере, то система сводится к равновесию несмешивающихся фаз – железо-магниевого силиката, сульфида железа и свободного железа, а количество связанного Fe

зависит от количества O и S. Из силикатной фазы железо вытесняется более электроположительными элементами.

Распределение остальных электроположительных элементов контролируется реакциями типа:



т. е. соотношениями свободных энергий соответствующих силикатов и сульфидов со свободной энергией сульфида и силиката железа.

Таким образом, распределение элементов в гравитационном поле Земли контролируется их сродством к основным трем твердым фазам (железо, сульфиды, силикаты). Это сродство, в свою очередь, контролируется строением электронных оболочек атомов. Например, уран и торий концентрируются в форме оксидов и силикатов. Золото и платина легко образуют сплавы с железом, медью. Поэтому они чаще встречаются в более глубоких сферах Земли. Гравитация в этих случаях лишь косвенно контролирует положение трех твердых фаз.

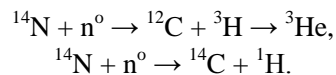
ИЗОТОПНАЯ ГЕОХИМИЯ

Закономерности изменения и распространения изотопов

В геологической науке большое значение имеет восстановление картины прошлой жизни горных пород, их генезиса, условий в которых они образовались, времени формирования. Эти вопросы оставались бы загадкой и сейчас, но в 1918 г. Ф. Содди предположил существование изотопов («то же самое место»), с помощью которых они решаются. *Изотопы* – это *ядерные виды* или *нуклиды* с одним и тем же атомным номером, но с разными массами, занимающие одну и ту же клетку в Периодической системе. Поэтому атомная масса химического элемента определяется как среднее из суммы масс атомов природных изотопов и выражается в *атомных единицах массы* (а. е. м.). Изотопы бывают стабильные (260) и нестабильные (около 1400). По одному изотопу имеют 21 элемент (Be, F, Na, Al, P, Sc, Mn, Co, As, Y, Nb, Rh, I, Cs, Pr, Tb, Ho, Tm, Au, Bi, Th). Относительное содержание количества природных изотопов одного химического элемента выражается в процентах. Например, если содержание изотопа $^{85}_{37}\text{Rb}$ составляет 72,15 %, то из 10 000 атомов рубидия в каком-либо образце на долю этого нуклида приходится 7 215 атомов.

Все известные изотопы делятся на четыре типа в зависимости от четного или нечетного числа протонов (P) и нейтронов (N) в их составе соответственно: четный-четный, четный-нечетный, нечетный-четный, нечетный-нечетный. Изотопы типа четный-четный наиболее распространены в природе и стабильны. Некоторые из них имеют массовое число кратное четырем (^{16}O , ^{24}Mg , ^{28}Si , ^{40}Ca , ^{56}Fe) и входят в состав главных химических элементов литосферы.

По изотопному составу элементов отмечены следующие закономерности (Н. А. Титаева, 2000). У большинства элементов преобладают изотопы с четным атомным номером и только у семи, преимущественно легких элементов (H, Li, B, K, V, La, Ta), – с нечетным атомным номером. Следующие элементы – Cl, Cu, Ga, Br, Rb, Ag, Sb, Eu, Ta, Re, Ir, Tl – состоят из изотопов только с нечетными атомными номерами. Наиболее богаты изотопами элементы в средней части Периодической системы: Sn (10 изотопов), Xe (9), Te, Cd (по 8), многие тяжелые элементы имеют по 7 изотопов. Под действием космического облучения в атмосфере протекают реакции:



Они являются источником ^{14}C , ^3T , ^3He . В течение геологических отрезков времени атомы разрушаются и образуются, превращаются в другие и распадаются.

Все тяжелые изотопы начиная с порядкового номера $Z > 82$ радиоактивны. Ядра неустойчивых атомов распадаются самопроизвольно, сопровождаясь эмиссией частиц (α , β) или излучением энергии (γ). Этот процесс называется *радиоактивностью*. Альфа-лучи представляют собой потоки высокоскоростных частиц – ионов гелия, бета-лучи – потоки электронов, гамма-лучи – электромагнитные волны с большой энергией. Некоторые атомы распадаются двумя или тремя способами, большинство – одним, что приводит к превращению атома одного элемента в атом другого, чаще стабильного. Массовое число этих изотопов уменьшается на четыре после каждого акта α -распада. Типы изотопов при этом не изменяются.

Количество природных изотопов ^{238}U , ^{235}U , ^{40}K , ^{87}Rb в ранние стадии существования планеты было значительно больше. За геологическое время их атомы распадались, увеличив количество изотопов свинца с атомными массами 206, 207 и 208, аргона-40, стронция-87 и др. Некоторые атомы – продукт распада трансурановых элементов нептуниевого ряда. Часть ^{40}Ca образуется вследствие β -распада ^{40}K , часть атомов молибдена является конечным продуктом деления атомов урана, повышение ксенона-129, 131 – следствие радиоактивного распада.

Для некоторых изотопов, начиная с ^{84}Po , характерна природная радиоактивность (нестабильные изотопы). Радиоактивные свойства атомов определяются строением ядер, а не структурой электронных оболочек.

Основной характеристикой радиоактивных изотопов является константа распада – *период полураспада* ($T_{1/2}$). Это время, в течение которого распадается половина атомов любого радиоактивного изотопа. Период полураспада определяется внутренними свойствами радиоактивных изотопов.

Изотопы одного элемента имеют различные энергии химической связи и активации в химических реакциях. Это влияет на скорость химических реакций, в которых участвуют молекулы с разными изотопами и определяет разную подвижность изотопно-разных атомов или молекул, что является причиной их разделения в процессе миграции. Такое разделение называется *изотопным фракционированием* и несет важную информацию о геохимических процессах.

Правильная интерпретация результатов изотопного фракционирования должна учитывать многофакторность этого процесса. Например, фракционирование может быть результатом испарения, физической

абсорбции, растворения, плавления, кристаллизации, различных химических реакций, включая биогеохимические и катализируемые ферменты. Наибольшее фракционирование присуще для легких элементов, так как у них значительная разница между массами изотопов. Например, изотоп водорода протий (^1H) и дейтерий (^2H или D) различаются по массам в два раза или на 100 %, тогда как разница масс изотопов тяжелых химических элементов не существенна. Для урана (238 и 235) она составляет 1,28 %.

Геохимия некоторых изотопов и их использование в геологии

Главной задачей изучения геохимии изотопов является установление условий их *фракционирования*, изменения их отношений при различных физико-химических, биохимических и радиохимических процессах в земной коре (Г. Фор, 1989). Фракционирование и установление отношений стабильных изотопов используется для выявления генезиса, физико-химических условий, а нестабильных (радиоактивных) – для определения возраста отложений, формирования геологической системы.

Отношение стабильных изотопов измеряется по отношению к стандарту и выражается в частях на 1000 (промилле, ‰). Это отношение обозначается величиной δ . Для кислорода это отношение определяется следующим образом:

$$\delta^{18}\text{O}^{\text{‰}} = \left\{ \left[\frac{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{(\text{образец})}}{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{(\text{стандарт})}} - 1 \right] \cdot 1000 \right\}$$

Значение δ , равное +10 ‰, означает, что образец обогащен изотопом ^{18}O по отношению к стандарту на 1 ‰. Аналогично вычисляются отношения изотопов для других элементов.

Физиологические и биохимические процессы в живых организмах способны изменять изотопный состав (отношение) в первую очередь бифильных элементов (Н, С, О, S). Он отличается от изотопного состава в битумах, угле, графите, нефти.

Водород имеет три изотопа: ^1H 99,985 %, ^2H (D) 0,015 %, ^3H (Т). Трития очень мало. Он образуется в верхних слоях атмосферы при взаимодействии азота с нейтронами космических лучей. Его отношение к водороду (Т / Н) составляет $1 \cdot 10^{-18}$. При повышении в воде содержания дейтерия замедляются реакции в организме в 13 раз. В природной воде комбинации изотопов водорода могут создавать 18 разновидностей молекул. Однако состав воды представлен преимущественно H_2O^{16} ($1,4 \cdot 10^{18}$ т) и D_2O^{16} ($2 \cdot 10^{14}$ т). На стакан воды приходится лишь несколько тысяч молекул T_2O^{16} . Дейтерием богаты воды гейзеров, фумарол и горячие подземные.

Углерод в природе представлен тремя изотопами: ^{12}C 98,90 %, ^{13}C 1,10 %, ^{14}C (следы) – с периодом полураспада 5730 лет. Радионуклид образуется при взаимодействии атмосферного азота с нейтронами, а при реакции β -распада вновь переходит в азот. Изотоп ^{13}C накапливается в карбонатах, а ^{12}C концентрируется в органических соединениях в процессе фотосинтеза. Поэтому отношения $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ позволяют установить генезис карбонатных пород.

Кислород имеет в природе три стабильных изотопа: ^{16}O 99,76 %, ^{17}O 0,048, ^{18}O 0,20 %. Генетическое значение имеет соотношение $^{16}\text{O} / ^{18}\text{O}$, колебания для которых составляют до 5 %. В воде больше ^{16}O , в атмосфере ^{18}O . Морские воды более тяжелые по кислороду (^{18}O). Магматические воды содержат меньше ^{18}O , чем осадочные. Зависимость от температуры констант равновесия реакций фракционирования изотопов позволяет считать их как основу при установлении палеотемператур древних морей.

Сера представлена в природе следующими стабильными изотопами; ^{32}S 95,02 %, ^{33}S 0,75, ^{34}S 4,21, ^{36}S 0,02 %. Изотопный состав серы позволяет правильно определить генезис природных соединений. За стандарт, относительно которого рассматривается изотопный состав серы, принята сера троилита метеоритов с постоянным отношением $^{32}\text{S} / ^{34}\text{S}$ 22,22. Изотопы серы заметно разделяются в геохимических и биохимических процессах окисления и восстановления, причем легкий изотоп-32 обогащает сульфиды и накапливается в биологических структурах, а более тяжелый-34 – в сульфатах морской воды (гипс). В природной среде соотношения изменяются у $^{32}\text{S} / ^{33}\text{S}$ до 2,5 %, $^{32}\text{S} / ^{34}\text{S}$ до 5, $^{32}\text{S} / ^{36}\text{S}$ до 10 %.

Изотопная геохимия используется в геологии, геохимии, геологоразведке и позволяет выполнять следующие задачи.

1. Выяснение предыстории химического элемента в месторождении, которую не представляется возможным восстановить на основании только геолого-минералогических наблюдений или данных химического анализа.

2. Определение «абсолютного» геологического возраста минералов и горных пород с помощью «изотопных» часов – методов изотопной геохронологии, которые базируются на природных радиоактивных преобразованиях и накоплении стабильных радиогенных изотопов в минералах. Они позволяют датировать геологическое событие от сотен или тысяч лет до миллиардов лет назад с точностью в десятые доли процента.

3. Использование изотопов как естественных «меченых атомов» при исследовании природных процессов. В основе этого лежит геохимическое поведение радиоактивных изотопов. В одних породах они концентрируются, в других – выносятся. Соответственно изменяются концентрации продуктов

их распада – от радиогенных добавок до химических элементов. Например, породы земной коры, которые обогащены рубидием, в сравнении с глубинными мантийными породами содержат значительно больше радиогенного стронция-87 – продукта распада рубидия. Таким образом, изотопный состав стронция пород указывает на происхождение их первоначального вещества, и необходимо только знать, как пользоваться этими обстоятельствами в геологических исследованиях.

4. При условии термодинамического изотопного равновесия распределение определенным образом стабильных изотопов (например, кислорода) между минеральными фазами определенным образом в зависимости от температуры, окислительно-восстановительных условий, кислотности растворов, их концентрации и т. д. Это позволяет по изотопному составу объекта исследования, «меченого» стабильными изотопами, судить об источниках вещества, которое принимало участие, например, в процессах рудообразования.

5. Проведение по изотопному составу химических элементов реконструкции физико-химических параметров геологических процессов, протекавших миллионы лет назад, например: установление температуры древних морей и ее колебания на протяжении времен года по изотопам кислорода.

6. Изучение механизма химических реакций минералообразования и других природных процессов. Установлено, что гидрат закиси железа окисляется до гидрата окиси не за счет свободного кислорода воздуха, а гидроксидом воды с более легким кислородом.

7. Использование в органической геохимии распределения стабильных изотопов Н, О, С, S в качестве генетических индикаторов.

8. Эффективность изотопного анализа гелия как индикатора мантийного источника газов.

9. Широкое применение в геологоразведочном деле радиоактивного каротажа скважин для установления литологического состава пород без подъема керна, а также для распределения зон пористых и трещиноватых пород. Введение в скважину радиоактивных изотопов (метод меченых атомов) используют для контроля состояния скважин, наблюдения за циркуляцией вод и т. д.

Измерительная аппаратура в области изотопной геохимии постепенно совершенствуется. Созданы электростатические тандемные ускорители масс-спектрометров, которые позволяют точно измерить распространение космогенных радионуклидов ^{10}Be , ^{14}C , ^{26}Al , ^{36}Cl , ^{39}Ag . Новые геохронометры, которые основаны на распаде ^{147}Sm до ^{143}Nd , ^{176}Lu до ^{176}Hf , ^{187}Re до ^{187}Os , ^{40}K до ^{40}Ca , дополняют более старые методы определения возраста пород и позволяют

эффективно изучать процессы образования магматических пород и геохимическую дифференциацию Земли.

В настоящее время используются следующие методы установления возраста и процессов: $^{40}\text{K} / ^{40}\text{Ar}$, $^{40}\text{Ar} / ^{39}\text{Ar}$, $^{87}\text{Rb} / ^{87}\text{Sr}$, $^{147}\text{Sm} / ^{143}\text{Nd}$, $^{176}\text{Lu} / ^{176}\text{Hf}$, $^{187}\text{Re} / ^{187}\text{Os}$, $^{40}\text{K} / ^{40}\text{Ca}$, $^{238}\text{U} / ^{206}\text{Pb}$, $^{235}\text{U} / ^{207}\text{Pb}$, $^{232}\text{Th} / ^{208}\text{Pb}$, ^{14}C -метод.

РЕПОЗИТОРИЙ ВГУ

ВНУТРЕННИЕ ФАКТОРЫ МИГРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Основной геохимический закон В. М. Гольдшмидта гласит: **кларки элементов зависят от строения атомного ядра, а их миграция – от наружных электронов, определяющих химические свойства элементов.**

Кларк – это среднее взвешенное содержание химического элемента в земной коре. В настоящее время установлены кларки элементов в водах и растительности.

Рассмотрим, как положения этого закона реализуются в природе. Каждый атом представляет собой индивидуальную электромагнитную систему. Протоны и нейтроны удерживаются ядерными силами на расстоянии 10^{-13} см, т. е. в границах соседних частиц. Но их стремятся разъединить кулоновские силы. Если ядерные силы превышают кулоновские, то ядро имеет высокую прочность при равном количестве нейтронов и протонов. Ядерные силы генерируются при обмене нуклонов на третью частицу π -мезон. В результате нейтрон преобразуется в протон и наоборот.

Движение вокруг ядра электронов обеспечивается центробежной силой, которая уравнивается электростатическим притяжением электрона к ядру. Электрон имеет свойства частицы и волны, поэтому его представляют в виде «размытого облака», которое имеет сгущение и разреживание. Пока не разработаны экспериментальные методы, позволяющие определить орбитальные радиусы. Согласно квантовой механике электрон может находиться в любой точке вокруг ядра атома, в том числе и на значительном от него отдалении, поэтому границы атомов расплывчаты. Чем ближе *валентный электрон* к ядру атома, тем прочнее он удерживается в атоме. Радиус внешней орбитали атома или иона определяет атомный или ионный орбитальный радиус, обозначаемый соответственно как $r_{орб}$ и $r_{орб}^{n+}$. Число электронов в пределах одной подоболочки следующее: $s(2)$, $p(6)$, $d(10)$, $f(14)$. Элементы с недостроенной электронной оболочкой представлены близкими атомами и ионами. Они по размерам и в природе часто образуют совместную концентрацию (группа железа, лантаноидов, платины и т. д.)

Раскаленные атомы каждого элемента дают спектр, характерный только для него, по которому методом спектрального (атомно-эмиссионного) анализа мы определяем химический состав.

В зависимости от строения и заполненности электронных оболочек **Спайс** выделил шесть классов элементов:

1. Инертные газы с 8-электронной оболочкой.
2. Сильно электроположительные (катионы) металлы, которые имеют от одного до трех электронов сверх конфигурации инертных газов. Это

щелочные элементы I и II группы (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr; Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) и большая часть III группы (Al, Sc, Y, La, Ac).

3. Неметаллы (анионы) – у них недостает от одного до четырех электронов до конфигурации инертных газов: F, Cl, Br, I, At; O, S, Se, Te; N, P, As; C, Si.

4. Переходные металлы с переменной валентностью и ковалентной связью. Для химических связей используют *d*-электроны предпоследнего слоя: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni; Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd; Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt.

5. Лантаноиды и актиноиды, атомы которых имеют незаполненные *d*- и *f*-слои. Лантаноиды образуют трехвалентные катионы с электронной конфигурацией слоя $4f^n$. Они дают устойчивые соли и слабо гидролизуются в растворах, подобны солям Sc, Y.

6. Металлы (катионы) побочных подгрупп. В них от одного до трех электронов свыше 18 электронов в предыдущей оболочке: Cu, Ag, Au; Zn, Cd, Hg; Ga, In, Tl. В них связь образуют электроны *d*-слоя.

При образовании соединений основным «мотивом» всех атомов является тенденция к достижению такой конфигурации, как у ближнего инертного газа в этом ряду.

Физико-химические свойства химических элементов

Для геохимии элементов представляют интерес следующие их свойства: величина атомного ядра и ионного радиуса, валентность, способность элемента к окислению или восстановлению, к образованию типов химических связей комплексных соединений, электроотрицательность, энергия сродства к электрону, энергия или потенциал ионизации.

В *радиусах* выражены объемы атомов – функция порядкового номера или атомной массы:

$$V_a = M/P \text{ или } V_a = M \cdot V_y,$$

где V_a – атомный объем, г/см^3 – объем, занимаемый 1 грамм-атомом; M – атомная масса, г; P – плотность элемента, г/см^3 ; V_y – удельный объем, г/см^3 – объем, занимаемый 1 г вещества;

Ионные радиусы измеряются в нанометрах (нм) – 10^{-9} м, пикометрах (пм) – 10^{-12} м. Устаревшая единица – ангстрем, равный 0,1 нм. Для вычисления ионных радиусов всех элементов необходимо сначала определить один из них. С помощью рентгеноструктурного анализа определяют межатомное расстояние. Из межатомного расстояния вычитают величину известного ионного радиуса. Чаще всего используют величину

ионного радиуса кислорода (0,132–0,140 нм) в оксидных соединениях. В группах Периодической системы Д. И. Менделеева с повышением порядкового номера ионный радиус увеличивается, в периодах – уменьшается (рис. 3):

в группе – Li^+ 0,068; Na^+ 0,098; K^+ 0,133; Rb^+ 0,149; Cs^+ 0,165 нм;
в периоде – Na^+ 0,098; Mg^{2+} 0,074; Al^{3+} 0,057; Si^{4+} 0,039 нм.

По диагонали соседние элементы имеют близкие ионные радиусы (по А. Е. Ферсману, «правила диагональных рядов» – сходная роль в гипергенных минералах, возможен изоморфизм): Li и Mg, Be и Al, Na и Ca, Ti и Nb и др.

Атомные радиусы бывают металлические (в металлах) и ковалентные (в неметаллах). Величины ковалентных радиусов изменяются в зависимости от характера кристаллической решетки, поэтому отличают октаэдрические, тетраэдрические и другие радиусы.

Состояние атомов и ионов в минералах могут характеризовать современные методы спектроскопии твердого тела: масс-бауэровская, рентгеновская, рентген-электронная, электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), ядерный магнитный резонанс (ЯМР).

Увеличение ионного радиуса ($>0,16$ нм) уменьшает силу связи между атомами, поэтому такие соединения легко растворимы и активно мигрируют. Аналогично ведут себя элементы с очень малыми радиусами ($<0,04$ нм) – В, N, С, Be, Se, лантаноиды и актиноиды.

У одного и того же элемента, меняющего знак заряда (As^{3+} , As^{3-}), миграционная способность увеличивается в соединениях с отрицательным зарядом элемента (в нашем примере мышьяка). Для элементов с переменной валентностью и зарядом (Fe^{2+} , Fe^{3+}) миграция увеличивается в случаях, когда уменьшается валентность (величина заряда – Fe^{2+}). Исключение составляют V и Cr (растворимость их соединений и миграция увеличиваются с увеличением заряда и валентности).

ПЕРИ-ОДЫ	П О Д Г Р У П П Ы																		
	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa		IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb			
1																H 1 ⁺ 0,136 0 0,222	He 0 0,222		
2	Li 1 ⁺ 0,068	Be 2 ⁺ 0,034											B 3 ⁺ (0,020)	C 4 ⁺ 0,02 4 ⁺ (0,015) 4 ⁺ (0,260)	N 3 ⁺ 0,015 5 ⁺ 0,015 3 ⁻ 0,148	O 2 ⁻ 0,136	F 1 ⁻ 0,133	Ne 0 0,160	
3	Na 1 ⁺ 0,098	Mg 2 ⁺ 0,074											Al 3 ⁺ 0,067	Si 4 ⁺ 0,039	P 5 ⁺ 0,039 3 ⁻ 0,186	S 2 ⁻ 0,189 4 ⁺ (0,0120) 3 ⁻ 0,035	Cl 1 ⁻ 0,189 7 ⁺ (0,026)	Ar 0	
4	K 1 ⁺ 0,133	Ca 2 ⁺ 0,104	Sc 3 ⁺ 0,083	Ti 2 ⁺ 0,078 3 ⁺ 0,069 3 ⁺ 0,064	V 2 ⁺ 0,072 3 ⁺ 0,067 3 ⁺ 0,064 5 ⁺ 0,046	Cr 2 ⁺ 0,083 3 ⁺ 0,064 3 ⁺ 0,035	Mn 2 ⁺ 0,091 3 ⁺ 0,070 4 ⁺ 0,052 5 ⁺ 0,046	Fe 2 ⁺ 0,080 3 ⁺ 0,067	Co 2 ⁺ 0,078 3 ⁺ 0,064	Ni 2 ⁺ 0,074	Cu 1 ⁺ 0,098 2 ⁺ 0,080	Zn 2 ⁺ 0,083	Ga 3 ⁺ 0,062	Ge 2 ⁺ 0,065 4 ⁺ 0,044	As 3 ⁺ 0,069 5 ⁺ (0,047) 3 ⁻ (0,110)	Se 2 ⁻ 0,193 4 ⁺ 0,060 6 ⁺ 0,035	Br 1 ⁻ 0,196 7 ⁺ (0,039)	Kr 0 0,198	
5	Rb 1 ⁺ 0,149	Sr 2 ⁺ 0,120	Y 3 ⁺ 0,097	Zr 4 ⁺ 0,082	Nb 4 ⁺ 0,067 5 ⁺ 0,066	Mo 4 ⁺ 0,068 5 ⁺ 0,065	Tc	Ru 4 ⁺ 0,062	Rh 3 ⁺ 0,075 4 ⁺ 0,065	Pd 4 ⁺ 0,064	Ag 1 ⁺ 0,113	Cd 2 ⁺ 0,099	In 3 ⁺ 0,130 3 ⁺ 0,092	Sn 2 ⁺ 0,102 4 ⁺ 0,067	Sb 3 ⁺ 0,090 5 ⁺ 0,062 3 ⁻ 0,208	Te 2 ⁻ 0,211 4 ⁺ 0,089 6 ⁺ 0,058	I 1 ⁻ 0,220 7 ⁺ (0,050)	Xe 0 0,218	
6	Cs 1 ⁺ 0,185	Ba 2 ⁺ 0,138	La 3 ⁺ 0,104 4 ⁺ 0,09	Hf 4 ⁺ 0,082	Ta 5 ⁺ (0,065)	W 4 ⁺ 0,068 5 ⁺ 0,065	Re 5 ⁺ 0,052	Os 4 ⁺ 0,065	Ir 4 ⁺ 0,065	Pt 4 ⁺ 0,064	Au 1 ⁺ 0,137	Hg 2 ⁺ 0,112	Tl 3 ⁺ 0,136 3 ⁺ 0,103	Pb 2 ⁺ 0,126 4 ⁺ 0,076 3 ⁻ 0,213	Bi 3 ⁺ 0,120	Po	At	Rn 0	
7	Fr	Ra 2 ⁺ 0,144	Ac 3 ⁺ 0,111	Ku															

ЛАНТАНОИДЫ	Ce 3 ⁺ 0,102 4 ⁺ 0,068	Pr 3 ⁺ 0,100	Nd 3 ⁺ 0,099	Pm 3 ⁺ (0,098)	Sm 3 ⁺ 0,097	Eu 3 ⁺ 0,097	Gd 3 ⁺ 0,094	Tb 3 ⁺ 0,089	Dy 3 ⁺ 0,088	Ho 3 ⁺ 0,086	Er 3 ⁺ 0,085	Tm 3 ⁺ 0,085	Yb 3 ⁺ 0,081	Lu 3 ⁺ 0,080
АКТИНОИДЫ	Th 3 ⁺ 0,108 4 ⁺ 0,095	Pa 3 ⁺ 0,106 4 ⁺ 0,091	U 3 ⁺ 0,104 4 ⁺ 0,089	Np 3 ⁺ 0,102 4 ⁺ 0,088	Pu 3 ⁺ 0,101 4 ⁺ 0,086	Am 3 ⁺ 0,100 4 ⁺ 0,085	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Рис. 3. Ионные радиусы (нм) (по Н. В. Белову и Г. Б. Бокию).

В скобках приведены значения вычисленных радиусов. Для благородных газов даны значения атомных радиусов

При растворении некоторых соединений в жидкое состояние переходят иногда не отдельные ионы (Cl^- , Na^+), а их соединения простые (NH_4^+ , PO_4^{3-}) и сложные – $\text{K}_2^+[\text{BeF}_4]^{2-}$. В зависимости от знака заряда различают следующие комплексы: анионные – $[\text{Co}(\text{OH})_6]^{3-}$, катионные – $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, смешанные – $\text{K}^+[\text{BF}_4]^{2-}$, аквакомплексные – $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и нейтральные – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. К комплексным соединениям относится большинство минералов, для которых наиболее обычные анионные комплексы – все силикаты, бораты, фосфаты, сульфаты, некоторые галогениды (авогадрит $\text{K}[\text{BF}_4]$), сложные оксиды и др. В структурах минералов известны катионные комплексы, лигандами в которых выступают анионы O^{2-} , гидроксил-ионы, молекулы воды. Комплексная форма активна в миграции, сами соединения многообразны и их число значительно больше других неорганических веществ. Неионная форма миграции преобладает в органических соединениях (фульвокислоты с катионами).

Таким образом, в комплексных соединениях в узлах кристаллов находятся сложные частицы, способные к самостоятельному существованию в кристалле и в растворах.

В структуре комплексного соединения различают: центральную частицу или *комплексообразователь* (ион или нейтральный атом); *лиганды* – атомы, молекулы или ионы, связанные с комплексообразователем. Чем больше заряд комплексообразователя, ионный или атомный радиус, тем больше его координационная емкость. Для характеристики координационной емкости служит координационное число – число лиганд, связанных с центральной частицей.

Рассмотрим конкретный пример: в соединении $\text{K}_4^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, где Fe^{2+} комплексообразователь; CN – лиганды, их шесть; 6 – координационное число; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ – внутренняя сфера с зарядом минус 4; ионы K_4^+ – внешняя сфера. Если в комплексообразовании участвует нейтральный атом, то у элемента ставим нуль: $[\text{Fe}^0(\text{CO})_5]$. В роли комплексообразователей выступают преимущественно *d*-элементы и по своей способности они образуют ряд: $d, f > p > s$.

Основные правила номенклатуры комплексных соединений следующие: в первую очередь называют катион, который ставится впереди; название комплексной частицы начинается с лигандов с

указанием числа ди-, три-, тетра-, пента-, гекса- и т. д., затем называется комплексообразователь (русское или латинское название), а в скобках римскими цифрами указывается его валентность.

Примеры: $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$ – натрия гексахлоро (IV) платинат;

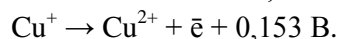
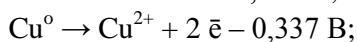
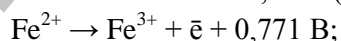
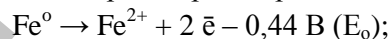
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ – гексааква(III)хрома хлорид.

Окисление и восстановление в природной среде протекает одновременно. При недостатке окислителей преобладает восстановление, а при избытке – окисление. Элементы, участвующие в окислительно-восстановительных реакциях земной коры, делятся на следующие группы: окислители, восстановители, окислители и восстановители (в зависимости от валентного состояния и условий среды), элементы, не участвующие в окислительно-восстановительных реакциях (рис. 4).

Основным окислителем на Земле является O_2 , так как содержание его высокое по сравнению с более сильным окислителем – фтором. Как окислители действуют следующие ионы и молекулы: SO_4^{2-} , CO_2 , NO_3^- , NO_2^- , Mn^{4+} . Роль ионов Ti^{4+} , VO_4^{3-} , Cu^{2+} , CrO_4^{2-} , Cr^{3+} , U^{6+} , Mo^{6+} , Se^0 , SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-} как окислителей незначительная из-за низкого их кларка.

Самые сильные восстановители – гидратированный электрон \bar{e} , который образуется при радиолизе воды, и атомарный водород. В восстановительных реакциях принимают участие также H_2S , CH_4 , CO , Fe^{2+} , Mn^{2+} , V^{3+} и другие.

Каждый элемент характеризуется стандартным окислительно-восстановительным потенциалом E_0 . Однако в земной коре окисление и восстановление протекают в условиях, отличающихся от E_0 , и определяются нестандартным потенциалом E_h в зависимости от pH, температуры, давления, концентрации раствора:



Отсюда видно, что окисление Fe^{2+} происходит при более высокой величине E_0 , чем Cu^+ , значит, медь окисляется легче. Щелочные и щелочноземельные металлы (Na, K, Ca) имеют низкие E_0 и E_h , легко

отдают валентные электроны и вступают в соединения. Наоборот, золото ($E_h + 1,51В$) с большим трудом отдает свои валентные электроны и тяжело вступает в реакцию, поэтому находится в самородном состоянии. Другие элементы занимают промежуточное положение.

Окисление и восстановление приводят к изменению величины заряда иона и, следовательно, способности элемента к миграции или концентрации. Как правило, уменьшение заряда ($Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$) приводит к активизации миграции элемента, при увеличении ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$) – к его осаждению.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII								I	II	III	IV	V	VI	VII	0
1	H																					He	
2	Li	Be	B										C	N	O	F						Ne	
3	Na	Mg	Al										Si	P	S	Cl						Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br					Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I					Xe	
6	Cs	Ba	Tr	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At					Rn	
7	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U																	

Рис. 4. Элементы, участвующие в окислительно-восстановительных реакциях земной коры (А. И. Перельман).

1 – как окислители, 2 – как восстановители, 3 – как окислители и восстановители (в зависимости от валентного состояния и условий среды), 4 – элементы, не участвующие в окислительно-восстановительных реакциях, а – играющие важную роль в окислительно-восстановительных

реакциях в связи с большими кларками и высокой миграционной способностью, δ – не играющие существенной роли в окислительно-восстановительных реакциях (главным образом из-за низких кларков и малой способности к концентрации)

Репозиторий ВГУ

У большинства элементов гидролизуеть высокоокисленных соединений выше, чем низкоокисленных (Fe, Mn, Co, Ni, Ti, Pb), и они осаждаются в окислительных условиях. При окислении легколетучих элементов происходит их концентрация (H, N, S). Форма переноса элементов при изменении Eh обычно отличается от формы его осаждения.

В водах показатель Eh колеблется от +0,7 до -0,5 В. В реакция окисления-восстановления производится работа, равная изобарному потенциалу с отрицательным знаком ($A = -dZ$).

Типы химической связи. Характеристики структур минералов являются функцией взаимодействия между атомами, т. е. функцией химической связи между ними. *Химическая связь* – это взаимодействие атомов химических элементов, при котором происходит перестройка электронных оболочек связывающихся атомов с одновременным образованием единого электронного облака и понижением энергии системы. Независимо от агрегатного состояния вещества химическая связь электростатическая и может быть описана с помощью представлений о валентных электронах связанных атомов. По природе она всегда одна и та же, а выделение типов подчеркивает лишь ее разновидности по величине энергии взаимодействия атомов (Ю. К. Егоров, 2005). Химическую связь между атомами в минералах принято делить на следующие типы: металлическую, ионную, ковалентную, водородную, вандерваальсовую.

Металлическая связь характерна для химических элементов первых групп Периодической системы и интерметаллов. Ее можно представить как решетку из положительно заряженных ядер с плотной упаковкой, «погруженных» в отрицательно заряженный «газ», состоящий из свободных электронов. Они легко перемещаются внутри минерала, не нарушая типа связи. Такие структуры имеют высокую электропроводность и теплопроводность, например, медь. Энергия притяжения обусловлена перекрыванием валентных орбиталей отдельных атомов и составляет десятки килокалорий на моль.

В химических соединениях связь между элементами бывает слабой (вандерваальсовая, ионная, водородная) и сильной

(ковалентная). Элементы со слабой связью легко диссоциируют и мигрируют ($\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$). Сильная связь тормозит растворение соединений и они мигрируют в виде простых или сложных комплексов (SO_4). Химическая связь тем прочнее, чем больше перекрывание электронных облаков.

В газах, жидкостях молекулы взаимосвязаны благодаря *вандерваальсовым* силам (4,18–20,9 кДж/моль). Молекулы слабо взаимодействуют между собой как слабо заряженные диполи с разным зарядом на противоположных концах. Ориентировка соседних диполей все время изменяется. Однако диполи притягиваются, так как на ближних участках всегда будет избыток отрицательного заряда с одной стороны и недостаток с другой. В результате диполь-дипольных взаимодействий возникают такие слабые связи. Для молекул характерна летучесть, отсутствие электро- и теплопроводности. Связь типична для молекул инертных газов, хлора, азота и других газов.

Сильнее *водородная* связь (16,7–33,4 кДж/моль), которая характерна для воды и органических соединений. С химической точки зрения она близка к ионной связи, но является направленной, т. е. сохраняет черты ковалентной связи. Атомы водорода одной молекулы взаимодействуют с атомами кислорода соседних молекул воды благодаря *полярной* природе H_2O . Полярность связей делает воду активным растворителем соединений. Поляризация химических связей заключается в смещении электронов, осуществляющих связь, в сторону более электроотрицательного атома под действием электрического тока. Химическая связь определяется преимущественно силами электрического кулоновского притяжения. Водородная связь придает воде относительную вязкость, позволяет ей существовать в широком диапазоне температур, что важно для поддержания жизни.

Схема водородной связи следующая: $\text{A}^- - \text{H}^+ \cdots \text{B}^-$. Атом водорода ковалентно связан с атомом элемента А, обладающим высокой электроотрицательностью. С отрицательно заряженным атомом другой молекулы В, которая обладает неподеленной электронной парой, он образует вторую связь. В структурных формулах

водородная связь обозначается пунктиром. В роли элементов А и В выступают атомы F, O, N, реже – Cl, S. Обычно водородная связь в два раза длиннее ковалентной и во столько раз короче вандерваальсовой, поэтому по энергии она занимает промежуточное положение.

В биологических системах слабые силы взаимодействия играют существенную роль, так как многие звенья метаболических процессов могут реализоваться лишь при условии, что разрываемые связи не обладают высокой энергией и потому водородная связь может обуславливать развитие процесса перестройки структуры, ведущей к существенным изменениям генетической информации, заключенной в молекуле. В белках водородная связь «сшивает» цепные молекулы и образует полимеры. Наличием водородной связи определяются структура и свойства многих неорганических соединений – воды, кристаллогидратов, аммиакатов и др.

Ионная связь (20–30 кДж/моль) характерна для соединений щелочных металлов (Li, Na, K, Rb, Cs) с галогенами (F, Cl, Br, I), которые имеют высокую электроотрицательность. В ионной связи происходит переход электронов с наружных орбиталей металла на орбитали неметалла:



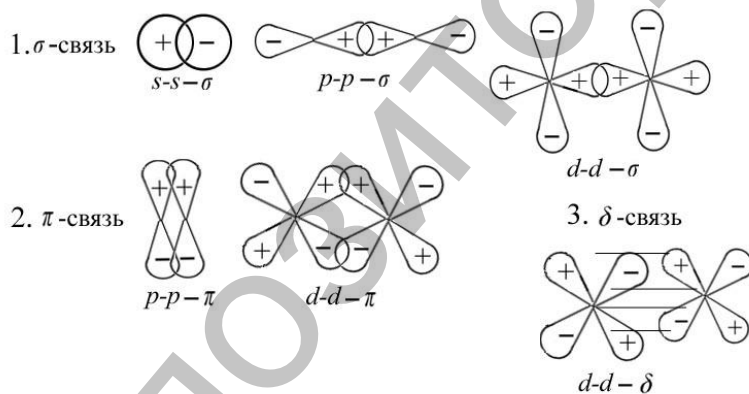
Молекулы с ионной связью образуют непрочную кристаллическую решетку минералов. Связь осуществляется силами электростатического взаимодействия (притяжения) между положительными и отрицательными ионами и равномерно распределяется в пространстве кристалла. Электрический заряд, образующий ионную связь, распределяется по всей поверхности иона, поэтому катионы стремятся окружить себя как можно большим числом анионов, в результате чего кулоновское отталкивание и притяжение взаимно компенсируется.

Ковалентная связь весьма прочная (209,0–250,8 кДж/моль). Этот вид связи устанавливается, когда внешние электронные орбитали

атомов взаимно перекрываются и образуют общие молекулярные орбитали:

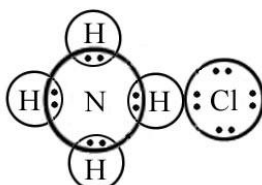


В этом случае электроотрицательность атомов, вступающих в реакцию, примерно одинакова. Химическая связь тем прочнее, чем больше перекрывание электронных облаков. Ковалентная связь возникает между одинаковыми (O_2) или близкими по свойствам атомами. Каждый из атомов приобретает стабильную конфигурацию, как у благородных газов. Между взаимодействующими атомами на 15–20 % увеличивается электронная плотность, что приводит к уменьшению энергии структуры и ее стабилизации. Различают три вида ковалентных связей: σ -, δ -, π -связи. Их образование связано со строением электронных орбиталей. Для элементов с s -орбиталями характерна только σ -связь, для p -орбиталей – σ - и π -связи, для d -орбиталей – σ -, δ - и π -связи, для f -орбиталей – δ -связи со сложными пространственными конфигурациями. Приводим модели ковалентных связей в зависимости от строения орбиталей:



В роли комплексообразователя может выступать любой элемент системы, но наиболее обычна она для элементов p -, d - и f -орбиталей. Для них возможна ковалентная и донорно-акцепторная связь с лигандами, роль которых обычно выполняют анионы p -элементов с высокой электроотрицательностью: O^{2-} , F^- , Cl^- , OH^- , NO_2^- , SO_4^{2-} и молекулы H_2O , H_3N , CO .

Донорно-акцепторная связь. Между ионной и ковалентной связями нет резкой границы, поэтому больше всего природных минеральных соединений с промежуточной, переходной (донорно-акцепторной) связью. В зависимости от расположения переходных электронов связь может приближаться к ионной или ковалентной, что отражается на растворимости и миграции элементов. Например, в соединении NH_4Cl водород, отдав свой электрон атому хлора, вступает в связь с атомом азота, который передает в общее пользование электронную пару. Азот выступает как донор, водород – как акцептор:



Донорно-акцепторная связь особенно характерна для комплексных соединений и по своей природе тождественна ковалентной связи, отличаясь лишь способом образования.

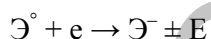
Электроотрицательность (ЭО), по Полингу, – это способность атомов в молекуле притягивать к себе электроны. Она зависит от заряда ядра атома, валентности, строения электронной оболочки. При образовании связи между атомами общая электронная пара смещается к более электроотрицательному элементу и смещение будет тем больше, чем больше отличаются электроотрицательности атомов (например, в HCl она смещается к Cl). Атом хлора более электроотрицателен, чем атом водорода. Наиболее электроотрицательны атомы фтора, кислорода и хлора. В периодах слева направо она увеличивается, а в главных подгруппах сверху вниз – уменьшается. Чем более типичен металл, тем меньше его ЭО (Na). Высокая ЭО у неметаллов (F). ЭО характеризует также обобщенные кислородно-щелочные свойства элементов, т.е. насколько типична для этого элемента роль донора (катиона) или акцептора электронов (аниона) в соединении. ЭО используется также для прогнозирования типа химической связи, химических соединений между теми или иными конкретными элементами.

Ниже приводим величины ЭО в кДж/моль (А.С.Поваренных, 1977):

Li	Na	K	Rb	Cs	F	Cl	Br	I
504	502	419	398	377	2553	1925	1758	1571
Zn	Cd	Hg	Ag	Au	S	Fe	Ni	Pb
858	816	900	733	879	1571	744	879	733

Согласно Л. Полингу, ЭО выражается в электровольтах. Элементы с резко отличающейся ЭО (Na, Cl) дают ионную связь, с близкой (Zn S) – ковалентную, что в конечном счете определяет их миграционную способность. Знание электроотрицательности атомов химических элементов позволяет также предсказывать распределение электронной плотности в молекулах.

Энергия сродства к электрону (или сродство к электрону) – это энергия, которая выделяется или затрачивается при присоединении электрона к нейтральному атому $\overset{\circ}{\text{Э}}$ с превращением его в отрицательный ион $\overset{-}{\text{Э}}$:



Энергия сродства к электрону будет положительной, если она выделяется и является отрицательной, а также используется в реакции. Наибольшим сродством к электрону обладают галогены, т. е. при присоединении к атомам галогенов электрона выделяется больше всего энергии. И, наоборот, сродство к электрону большинства металлов отрицательно, т. е. энергия затрачивается, и поэтому присоединение электрона к атомам в большинстве случаев энергетически невыгодно. Эта энергия выражается в электронвольтах. Она важна для понимания природы химической связи и процессов образования отрицательных ионов. Чем больше сродство к электрону, тем легче атом присоединяет электрон. Сродство атомов металлов к электрону равно нулю. У атомов неметаллов сродство к нему тем больше, чем ближе он находится в Периодической системе Д. И. Менделеева к инертному газу.

Энергия ионизации (j), или *потенциал ионизации* атома, – это количество энергии, которое необходимо затратить для отрыва

электрона от атома и превращения атома (Э) в положительный ион (Э^+):



Чем легче атом отдает электрон, тем меньшая энергия ионизации, тем сильнее выражены его восстановительные (металлические) свойства. В периодах Периодической системы Д. И. Менделеева слева направо значение энергии ионизации увеличивается (\rightarrow) (слабее восстановительные свойства), так как положительный заряд ядра увеличивается, а радиус атома уменьшается, поэтому электрон все труднее оторвать от атома. Например, натрий будет иметь минимальную энергию ионизации из всех элементов третьего периода, поэтому он самый сильный восстановитель и самый активный металл.

В главных подгруппах сверху вниз ($\text{N} \rightarrow \text{Bi}$) значение энергии ионизации уменьшается, поскольку сильно увеличивается радиус атома. Поэтому восстановительные свойства атомов сверху вниз увеличиваются. Потенциал ионизации – величина обратная химической активности элемента, и поэтому наибольшая она у инертных элементов.

С потенциалом ионизации связан *потенциал возбуждения* (I) – разница между последовательными потенциалами ионизации ($I = i_2 - i_1; i_3 - i_2$). Близкие значения I у элементов определяют одинаковые результаты геохимического поведения. Например, сходство геохимии Fe^{2+} и Ge^{2+} вытекает из сродства их потенциалов возбуждения.

Для отрыва одного электрона у водорода ($\text{H} \rightarrow \text{H}^+$) необходимо затратить 13,595 Эв энергии, у $\text{He} \rightarrow \text{He}^+$ – 24,58 Эв. Чем больший по счету отрывается электрон, тем больший потенциал ионизации ($\text{He}^+ \rightarrow \text{He}^{2+}$ – 54,403 Эв).

Энергия кристаллической решетки (ЭК) определяет энергетическую характеристику ионов, атомов и кристаллов. Для минералов рассчитывается сумма энергетических констант ионов в решетке минерала. А. Е. Ферсман рассчитывал ЭК ионов в условных единицах, умножение которых на 1071,74 дает значение в килоджоулях. Малые ЭК у щелочных металлов и галогенов. Примеры

величин ЭК ионов: $\text{Li}^+ - 0,65$; $\text{Na}^+ - 0,45$; $\text{K}^+ - 0,36$; $\text{Cs}^+ - 0,30$; $\text{Mg}^{2+} - 2,10$; $\text{Ca}^{2+} - 1,75$; $\text{F}^- - 0,37$; $\text{Cl}^- - 0,25$; $\text{Br}^- - 0,22$; $\text{I}^- - 0,18$.

Формула для вычисления энергии решетки (u) следующая:

$$u = 1071,74 (a \cdot \text{ЭК}_1 + b \cdot \text{ЭК}_2 + \dots n \cdot \text{ЭК}_n)$$

Ферсман предложил также коэффициент ВЭК, равный ЭК, деленной на валентность. Для анионов эта величина составляет половину ионного потенциала Картледжа: $W / 20 R$. Оба показателя (ЭК, ВЭК) приближительные полуколичественные.

С малыми ЭК ученый связывал легкую растворимость минералов, высокую миграционную способность. В ряде случаев последовательность кристаллизации соответствует понижению энергии решетки.

Идея А. Е. Ферсмана о важности энергетического подхода к миграции химических элементов имеет методологическое значение. На основе ЭК и ВЭК он разрабатывал геоэнергетическую теорию и стремился построить энергетическую модель физико-химической миграции ионов в земной коре. Многие процессы протекают в направлении уменьшения термодинамических потенциалов. Характеристикой этих процессов служит величина ЭК образующихся минералов.

Ионный потенциал представляет собой производную величину от соотношения валентности и ионного радиуса (W/A). Его предложил Дж. Картледж (1928) с целью характеризовать миграционные свойства гидроксидов и оксидов. По величине рассчитанного ионного потенциала В. М. Гольдшмидт (1933) разделил все химические элементы на три группы (рис. 5).

В первую группу вошли химические элементы с ионным потенциалом от 0 до 3 (Li , Na , K , Rb , Cs , Cu , Ca , Mg , Ba , Zn , Sr , Mn^{2+} , Fe^{2+}). Они легко мигрируют и переходят в осадок в ландшафтах с аридным климатом. Их катионы не образуют комплексные ионы. При малых значениях ионного потенциала химический элемент ведет себя как щелочной металл.

Вторую группу образуют элементы с ионным потенциалом от 3 до 10 (Al , Ti , Si , Be , Fe^{3+} , Mn^{4+} , Th , Zr , V , Nb , Hf , Sc , Ga , Cr , Sn , Mo , Lu , Y). Гидроксиды и оксиды этих элементов труднорастворимы в

воде и легко осаждаются. Образуют комплексные ионы и гидролизаты. В эту группу входят типичные металлы.

Третью группу составляют элементы с ионным потенциалом от 10 до 50 (C, P, N, B, S, As, Se, Te). Оксиды этих элементов выполняют функцию анионов угольной, фосфорной, азотной и других кислот и активно мигрируют в воде. Кроме того, они образуют кислоты, и ион водорода повышает кислотность воды, растворимость других минеральных соединений. Эти химические элементы образуют группу типичных неметаллов.

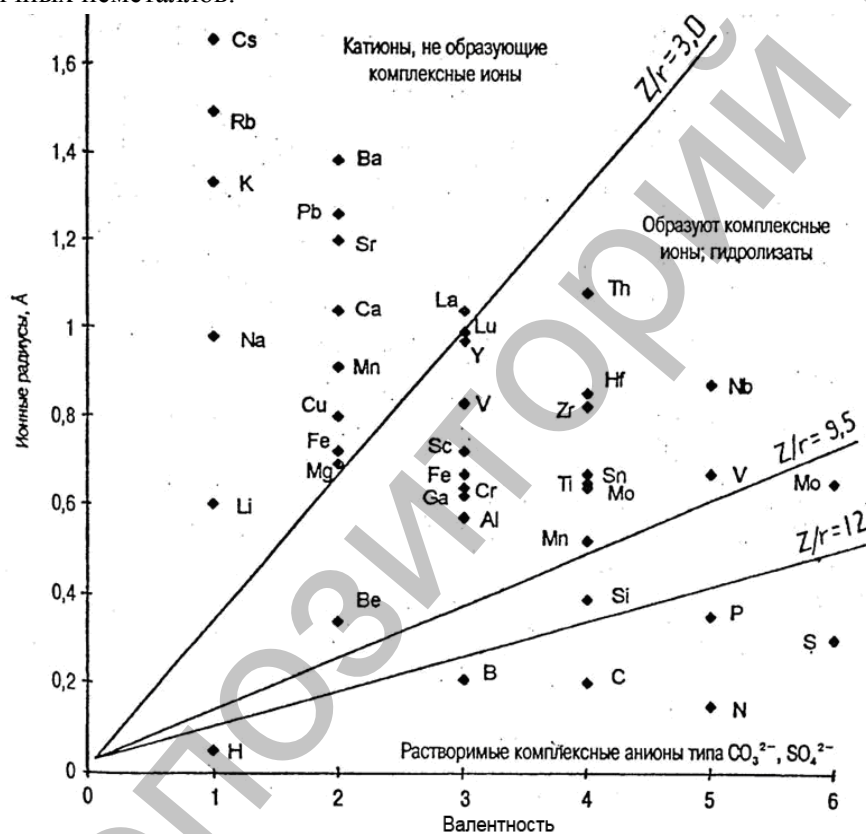


Рис. 5. Величины ионных потенциалов и связанные с ними свойства ионов

(по В. М. Гольдшмидту с дополнениями В. В. Щербины)

Связь кларка с геохимическим поведением элементов

Химические элементы в системе распределяются по нормальному и логнормальному закону или асимметрии. Поэтому для статистической обработки можно использовать методы, основанные на теории вероятности.

Величина кларка определяет геохимию элемента в земной коре по закону Гольдшмидта, поэтому она определяется как его химическими свойствами, так и величиной его кларка. Например, элементы с одинаковыми кларками ведут себя по-разному (Ga, Ni, Co, Sn, U), а с разными имеют сходство (S и Se, Cu и Sr). В природе химические элементы вступают во взаимодействие не пропорционально их массам, а в соответствии с количеством их атомов. Поэтому различают массовые и атомные кларки (табл. 5).

Таблица 5

Атомные и массовые кларки элементов

Легкие элементы			Тяжелые элементы		
Элемент	Массовый кларк	Атомный кларк	Элемент	Массовый кларк	Атомный кларк
O	47	58	U	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Li	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	Au	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-8}$
Be	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	Ra	$2 \cdot 10^{-10}$	$9 \cdot 10^{-12}$

У легких элементов количество атомов больше при малой массе, у тяжелых – большие массы при малом количестве атомов. Близкие по химическим свойствам элементы резко различаются по кларкам: Na – 2,50 %; Rb – $1,5 \cdot 10^{-2}$; Li – $3,2 \cdot 10^{-3}$; Cs – $3,7 \cdot 10^{-4}$ %. Разные по свойствам химические элементы имеют близкие кларки: Mn – 0,1 и P – 0,093; Rb – $1,5 \cdot 10^{-2}$ и Cl – $1,7 \cdot 10^{-2}$. В земной коре преобладают легкие элементы до железа включительно. Доминируют элементы с четными номерами по атомной массе (86,43 %) как наиболее устойчивые, и очень мало их с нечетными номерами (13,53 %). Особенно большие кларки имеют те элементы, атомная масса которых делится на четыре, например, O, Mg, S, Ca и т. д. (рис. 6).

Среди атомов одного и того же элемента преобладают изотопы с массовым числом, кратным четырем, например: ^{16}O – 99,76 %; ^{17}O – 0,04; ^{18}O – 0,2; ^{32}S – 95,01; ^{33}S – 0,75; ^{34}S – 4,22; ^{36}S – 0,02 %. Элементы с четными порядковыми номерами имеют большее число изотопов, чем с нечетными: № 50 Sn – 10 изотопов; № 9 F – 1 изотоп. В зависимости от генезиса элемента соотношение между изотопами в природе будет разным, а атомная масса отличаться, как индикатор происхождения пород. Это используется в геологии, например: атомная масса Pb 207,21, в урановых рудах – 206,1, в ториевых – 207,97. При этом химические свойства всех видов свинца одинаковые. Химический элемент устанавливают не по массе изотопа, а по совокупности атомов с одинаковым положительным зарядом ядра. Среди четных элементов, начиная с № 2 – He, наибольшим кларком обладает каждый шестой: № 8 – O; № 14 – Si; № 20 – Ca; № 26 – Fe; № 32 – Ge; № 38 – Sr и т.д. Аналогичное правило среди нечетных элементов, начиная с № 1 – H: № 7 – N; № 13 – Al; № 19 – K; № 25 – Mg; № 31 – Ga; № 37 – Rb и т. д.

Редкие элементы мигрируют интенсивнее, чем близкие им по химическим свойствам более распространенные. Поэтому редкие анионы (CrO_4^{2-} , SeO_4^{2-}) соединяются с распространенными катионами (Ca, Mg, Fe) и наоборот. «Химическое» поведение элемента отличается от «геохимического». Например, S и Se сходны по химическим свойствам, а в геохимии отличаются: S – ведущий элемент многих процессов, образует руды, сульфиды, другие минеральные формы, для Se это нехарактерно.

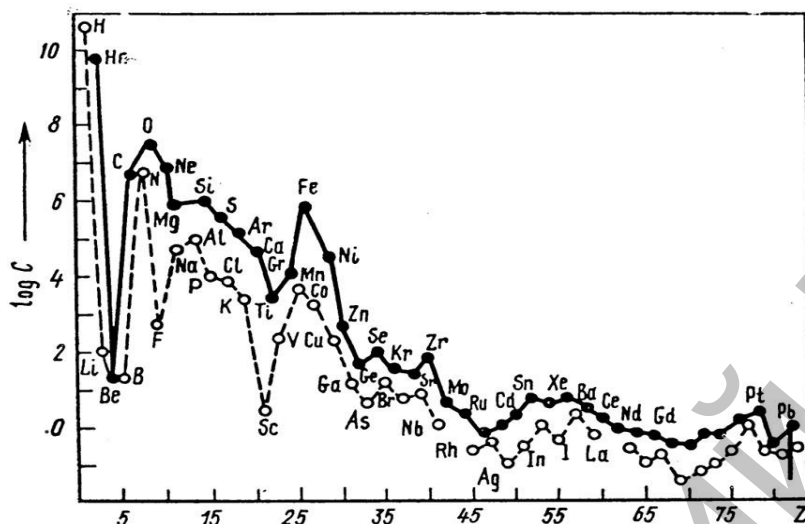


Рис. 6. Относительная атомная распространенность химических элементов в Солнечной системе в зависимости от порядкового номера Z (по А. Аллеру и Д. Россу). Черными кружками обозначены четные номера, светлыми – нечетные

Ведущие элементы определяют геохимические особенности системы и выступают в роли *типоморфных элементов* или *геохимических диктаторов*. Примером может служить водород. При высоком его содержании в растворе среда имеет кислую реакцию, которая разрушает минеральные соединения и переводит их в миграционную форму. Кларк влияет на способность элементов образовывать минералы. Число минеральных видов элемента уменьшается с уменьшением его кларка. Например, при величине кларка от 1 до 10 % элемент может образовывать до 239 соединений, при кларке 10^{-5} – 10^{-6} % – всего до 23 минеральных видов. С уменьшением кларков отсутствуют условия для концентрации элементов, труднее достигаются произведение растворимости и выпадение самостоятельной фазы из расплава.

Способность элементов к минералообразованию (M) определяется отношением числа минералов (n) данного элемента к его кларку (K) в земной коре (табл. 6):

$$M = n / K.$$

По Е. М. Квятковскому, элементы с большой способностью к минералообразованию называются *минералофильными* (Si, С, Fe, Bi, Те, Se, U, S), с малой – *минералофобными* (Mg, Ba, Ga, Rb, Sr, In, Tl, TR).

Таблица 6
Минералообразование элементов (по А.С. Поваренных, 1977)

Элемент	Кларк (K)	Число минералов (n)		Способность к минералообразованию (M)	
		в земной коре	в гипергенных условиях	в земной коре	в гипергенных условиях
Cr	$8,3 \cdot 10^{-3}$	17	6	$2 \cdot 10^3$	$7 \cdot 10^2$
Zn	$8,3 \cdot 10^{-3}$	66	29	$8 \cdot 10^3$	$3,5 \cdot 10^2$
V	$9 \cdot 10^{-3}$	61	10	$6,8 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^3$
Ni	$5,8 \cdot 10^{-3}$	53	40	$9,1 \cdot 10^3$	$7 \cdot 10^3$

На образование минералов влияет изоморфизм. Ионные радиусы Na и Cu почти одинаковые, но у них большое различие по величине ЭО: Na^+ ($r_o = 95$ пм, ЭО = 0,9), Cu^+ ($r_o = 96$ пм, ЭО = 1,9), т. е. разница между элементами по ЭО составляет 1,0. Однако пределы взаимной смесимости резко возрастают, если повышается температура и давление, что соответствует гипогенным условиям. Часть элементов входит в кристаллы распространенных «идеальных изоморфных партнеров»: Rb→K; Hf→Zn, Re→Mo. Почти 1/3 всех стабильных элементов либо не образуют собственных минералов, либо образуют очень редкие минералы в специфических условиях (высокое давление, температура и др.): Ge, Ga, Sc, Ta, Nb, Cd, In, Tl, Y, платиноиды, редкие земли, т. е. чем тяжелее элемент, тем меньше его минеральных видов. Некоторые космические системы имеют близкие спектры по атомным кларкам (рис. 7). У каменных метеоритов и Солнца кларки по большинству элементов сходны, за исключением резких различий по N, In, Re, В, С. Атомные кларки кислых пород Земли представлены

в виде плавной ниспадающей кривой от водорода до палладия. Во всех трех геохимических системах атомные кларки совпадают по Si, Ti, отчасти V.

Репозиторий ВГУ

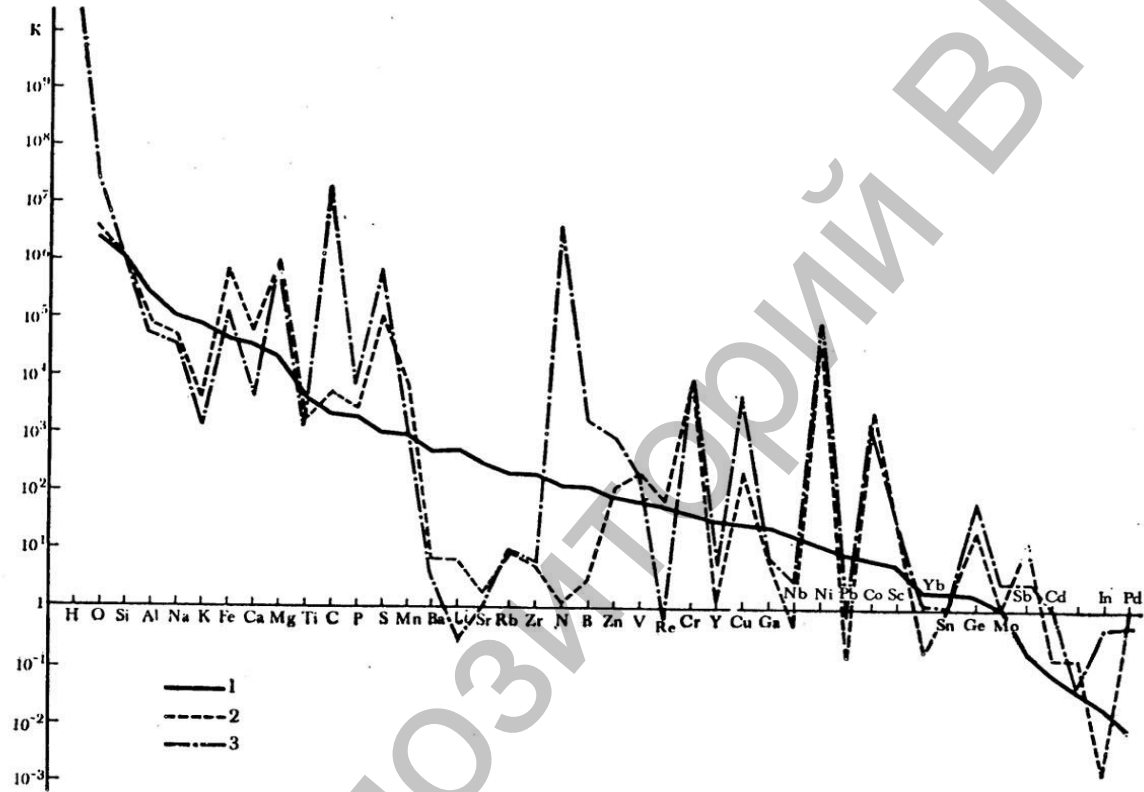


Рис. 7. Атомные кларки кислых пород (1) каменных метеоритов (2) и Солнца (3).

Содержание Si в каждой системе принято равным 10^6

6. ВНЕШНИЕ ФАКТОРЫ МИГРАЦИИ И РОЛЬ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В МИГРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ

В каждой геосфере Земли создаются специфические внешние факторы миграции в зависимости от изменения соотношений температуры, давления и концентрации раствора. Эти параметры обуславливают специфику термодинамики системы, которая, в свою очередь, создает условия для формирования тех или иных геохимических процессов. Рассмотрим особенности формирования среды, в которой постоянно протекают миграция, концентрация и рассеивание элементов.

Внешние факторы миграции

Ведущими факторами природной среды являются *температура, давление, концентрация раствора*, в гипергенной зоне дополнительно влияет *тип климата*. В зависимости от соотношения факторов изменяются условия от активной миграции элементов в жарком гумидном климате до их концентрации в аридном климате. В гипогенных условиях активная миграция возможна при высоком давлении и температуре, а кристаллизация – при понижении этих параметров. Таким образом, воздействие внешних факторов следует рассматривать самостоятельно в двух сферах: гипергенной и гипогенной.

Гипергенная зона является главным местом действия солнечной радиации. Под ее влиянием прямо или косвенно протекают все гипергенные процессы и связанная с ними миграция элементов. Потребление энергии и ее расход изменяются в зависимости от природной зоны. На ежегодную продукцию растительной массы затраты энергии колеблются от 2,5 кал/см² в год в тундре до 2000 кал/см² в год во влажнотропических лесах (для лесов умеренных широт 100–400 кал/см² в год). На разрушение минералов и освобождение элементов (минеральное преобразование) затрачивается 0,2–0,5 кал/см² в год в тундре и пустыне и 10–15 кал/см² в год во влажных тропиках.

Скорость геохимических процессов определяется динамикой температуры. В теплый сезон контрасты температур колеблются от 5–6 °С до 40–50 °С. Повышение температуры активизирует процессы и миграцию. В тундре из-за низких температур геохимические процессы и миграция замедлены, во влажных тропических лесах высокая температура и влажность повышают скорость процессов и миграцию в 9,5 раза.

Использование энергии на процессы во влажных тропических лесах в 30–35 раз выше по сравнению с тундрой.

Давление как фактор миграции элементов в зоне гипергенеза имеет меньшее значение, чем температура. В пределах вертикального профиля атмосферное давление составляет 1 атм и изменяется не более чем $\pm 3\%$. Такое колебание давления активизирует лишь растворение газов в воде и косвенно влияет на гидролиз минералов.

Различное соотношение температур и увлажнения приводит к формированию различных типов климата. Среди них наиболее контрастные аридный и гумидный типы. В аридном климате при выпотном водном режиме создаются условия для активизации галогенеза, повышенной концентрации растворов, прежде всего, галогенов, щелочных и щелочноземельных металлов (Na, K, Rb, Cs, Ca, Mg, Ba, Cl, Br, I и др.). Гумидный климат создает промывной тип водного режима, который способствует выносу всех легкорастворимых и концентрации труднорастворимых соединений Fe, Al, Ti, Zr и др. Концентрация растворов минимальная. Моря и океаны отличаются повышенной концентрацией растворов, из которых осаждаются тяжелые элементы.

Гипогенная зона характеризуется высокими и сверхвысокими температурами, давлением и концентрацией химических элементов, что приводит к метаморфизации и магматизации пород, насыщению водных гидротермальных растворов. Во внутренних сферах Земли миграция элементов ограничена. В магме они распределяются более или менее равномерно и дифференцируются под действием гравитации: более легкие оказываются в верхней зоне, а тяжелые – в нижней. Снижение ведущих параметров гипогенной зоны приводит к трансформации фазы в ходе кристаллизации и последовательности образования минеральных видов с включением изоморфных форм более редких элементов. В ходе кристаллизации и других гипогенных процессов вблизи поверхности Земли, при излиянии магмы или извержении вулканов, происходит равномерное или концентрированное распределение элементов на разных глубинах в виде месторождений.

Большинство освоенных месторождений железных руд по генезису обязано формированию под влиянием гипергенных процессов настоящего или геологического времени.

Термодинамика физико-химической миграции

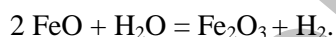
По конечным результатам рудообразующих процессов, наблюдаемых в настоящее время, геолог может судить о природных процессах, которые протекали в далеком прошлом и привели к формированию месторождений полезных ископаемых. Восстанавливая развитие природного процесса по его конечным результатам, мы расшифровываем его генезис и на этой основе научно и обоснованно прогнозируем открытие месторождения, целенаправленно осуществляем его поиски. Сложность разрешения генезиса месторождения иногда приводит к возникновению противоположных теорий и гипотез. Например, формирование гидротермальных рудных месторождений рассматривалось по аналогии с кристаллизацией вещества из нагретого раствора при его охлаждении.

Созданы теории различных физических и химических процессов (диффузии, фильтрации, кристаллизации и др.). Построена теория метасоматических процессов на термодинамической основе и зональности горных пород, основанная на концепциях «мозаичного» равновесия и «фильтрационного эффекта» разработанных Д. С. Коржинским (1952) и его школой (В. А. Жариковым, Л. Л. Перчуком). Позже В. С. Голубев (1981) разработал теорию динамики метасоматоза и математических моделей геохимических процессов (теплопроводности, плавления, кристаллизации, растворения). На границе геохимии и физической химии появилась физическая геохимия, которая занимается изучением природных фазовых реакций на основе равновесного термодинамического метода.

Термодинамика – изучает химические реакции, фазовые переходы (растворение, испарение и кристаллизация веществ, растворов и обратные им процессы), адсорбцию, переход энергии из одной формы в другую и от одной части системы к другой в различных геохимических процессах. Она дает геохимии хорошо отработанный аппарат, который позволяет проверить количественное изучение любых химических превращений, сделать оценку условий протекания того или иного процесса. Например, требуется определить устойчивые твердые фазы в системе $Al_2O_3-H_2O$ при температуре $25^\circ C$ и атмосферном давлении. Известно, что древние осадки содержат диаспор $AlO(OH)$, а молодые – гиббсит $Al(OH)_3$. Существовала гипотеза, что диаспор образуется в результате дегидратации гиббсита при нагревании и это подтверждается экспериментом. Однако, термодинамический расчет показывает, что при температуре $25^\circ C$

реакция $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{AlO}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}$ идет в сторону образования диаспора, т. е. данная реакция должна протекать самопроизвольно. Скорость реакции мала, поэтому диаспор в осадочных породах встречается только в древних осадках.

Термодинамика может определить количественно равновесный состав и анализировать любую по сложности природную систему, количественно учесть многие факторы, влияющие на образование минералов, оценить их роль, выявить основные причины, приводящие к образованию месторождений полезных ископаемых. Реализуется на базе ЭВМ с использованием методов математического моделирования. Например, И. Л. Ходаковский и другие (1978) выполнил прогноз состава пород поверхности Венеры до посадок автоматических станций «Венера» по составу атмосферы, температуре, давлению и вероятному среднему составу преобладающих пород. На ЭВМ рассчитан минеральный состав грунта, из чего следует, что породы Венеры содержат больше Fe_2O_3 , чем на Земле, поэтому возникла гипотеза об израсходовании воды Венеры на окисление железа:



Термодинамика позволяет исследовать устойчивость и стабильность минеральных ассоциаций при условиях, которые трудно воспроизвести экспериментально; провести по простым математическим соотношениям провести согласование термодинамических данных для всех изученных веществ; выполнить интерполяцию результатов для получения промежуточных значений, а также экстраполяцию данных в область, не охваченную экспериментом. Многие величины констант равновесия, предсказанные на основе теоретических обобщений, оказались достаточно надежными.

Ограничения использования термодинамики, по М. В. Борисову и Ю. В. Шварову (1992), следующие:

- 1) термодинамика равновесных процессов рассматривает только начальные и конечные состояния системы;
- 2) промежуточные факторы, механизм реакций, время течения процессов – область химической кинетики;
- 3) роль кинетического фактора важна в гипергенных условиях;
- 4) невозможно получить в обозримом будущем всю информацию по термодинамическим свойствам минералов, частицам водных и газовых растворов.

Термодинамический анализ начинается с выделения рассматриваемой совокупности веществ, называемых *системой*. Границы системы определяются задачами исследования. Законы термодинамики справедливы только для макросистем (минералы, породы). Следует определить характер системы по взаимодействию ее с внешней средой: *изолированная* – без обмена теплом и веществом с внешним миром; *закрытая* – без обмена веществом; *открытая* – возможен обмен веществом и энергией с внешним миром. Все природные системы открытые. Они могут быть *гетерогенными* и *гомогенными*. Части гомогенной системы, отделенные друг от друга физической поверхностью раздел, называются *фазами* (минерал, газ, жидкий раствор). Для описания всех фаз системы используются *компоненты системы* – индивидуальные вещества, взятые в наименьшем количестве. Для описания состояния систем используются *параметры*. Термодинамическим параметром может быть такое свойство системы, которое определяет ее состояние. Свойства системы бывают *экстенсивные* и *интенсивные*. Первые зависят от массы или числа частиц системы, т. е. обладают свойством аддитивности: объемом (V), энтропией (S), энтальпией (H), внутренней энергией (U), массой (M) и др. Вторые не зависят от массы или числа частиц: температуры (T), давления (P), концентрации (C), плотности (D). Основные параметры состояния системы: T, P, C, D, V . Как функция основных рассматривается S, H, U и др.

Если скорость изменения внешних условий (T, P, C) больше, чем скорость изменения самой системы, то не будет соблюдаться независимость изменения свойств самой системы на пути перехода. Например, в случае быстрого охлаждения расплава получаем стекло, при медленном – кристаллы.

Термодинамический процесс – всякое изменение системы, связанное с изменением хотя бы одного параметра. Равновесное состояние системы в ходе процесса достигается, если в ней протекали все макропроцессы и установилось равенство интенсивных параметров.

Выход каждой природной системы из состояния относительного равновесия диктуется законами термодинамики. *Первый закон термодинамики* является частным случаем общего закона сохранения энергии (Q) в данной системе: $Q = \Delta U + A$ (работа).

Второй закон термодинамики, имеющий значение для понимания химических процессов в земной коре, гласит: коэффициент полезного

действия тепловой системы (при переходе от более теплой части к более холодной) всегда бывает меньше единицы и выражается формулой:

$$K = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

где Q_1 – теплота теплоотдачи, Q_2 – теплота теплоприемника, $T_1 - T_2$ – разность их температур.

Величина, полученная из отношения потока теплоты к совершаемой работе и названная *энтропией*, оказалась необходимой для определения направления природных процессов. В системе для нее характерно экстенсивное свойство, изменение которого связано с поглощаемой теплотой и температурой системы. Поэтому второй закон термодинамики может быть сформулирован следующим образом: в изолированных системах могут совершаться только такие процессы, при которых энтропия системы возрастает, и процесс самопроизвольно может идти только до такого состояния, при котором энтропия обладает максимальным для данных условий значением. Стремление к равновесию в данной системе выражается термодинамическим изобарно-изотермическим потенциалом (Z):

$$Z = U - TS - PV.$$

В обратимых изотермических процессах изменение энтропии (ΔS) равно тепловому эффекту процесса (Q), деленного на абсолютную температуру:

- в самопроизвольном процессе $\Delta S > Q/T$;
- в равновесном процессе $\Delta S = Q/T$;
- в несамопроизвольном процессе $\Delta S < \delta Q/T$.

Энтропия вычисляется из теплоемкости и измеряется в Дж/град·моль.

Третий закон термодинамики (постулат Планка) гласит: энтропия правильно сформированного кристалла чистого вещества при абсолютном нуле ($-273,15^\circ\text{C}$) равна нулю:

$$\lim S/T \rightarrow 0.$$

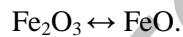
Изменение внешних факторов (P , T , C) нарушает равновесие и приводит к новым превращениям в системе. Эти превращения совершаются согласно закону Ле-Шателье, **если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывать какое-либо воздействие, то оно вызовет процесс, который будет стремиться ослабить это воздействие.**

Частное приложение этого закона можно показать на следующих примерах.

При остывании магмы кристаллизуются минералы, образование которых сопровождается выделением тепла, противостоящего понижению температуры.

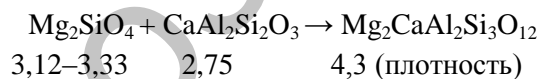
В водах соленого озера осенью при понижении температуры тепло выделяется и соли выпадают в осадок. Весной при повышении температуры осадок растворяется, происходит поглощение тепла. Значит, принцип Ле-Шателье позволяет определить направление процесса при изменении T , P , C и может быть применен только для равновесных систем, но не действует при процессах выветривания.

Возрастание температуры приводит к снижению теплового эффекта экзотермических реакций. Согласно формулировке Я. Вант-Гоффа, при повышении температуры равновесие смещается в сторону процесса, идущего с поглощением, а при понижении – с выделением тепла. В условиях земной поверхности окисление железа сопровождается выделением тепла, но при высоких температурах в недрах эта реакция идет с поглощением тепла и процесс направлен в сторону восстановления железа:



С повышением температуры возрастает растворимость солей, которая сопровождается поглощением тепла.

Возрастание давления вызывает реакции, приводящие к образованию веществ с уменьшенными объемами и повышенной плотностью. Например, при увеличении давления оливин и анортит превращаются в гранат:



При повышении концентрации в реакции какого-либо из компонентов происходит переход вещества в другую фазу. Химические реакции протекают в направлении понижения содержания избыточного компонента. Например, в кислых магмах выделяются минералы, богатые кварцем, а в основных, обогащенных Mg, в первую очередь Mg_2SiO_4 , а щелочных – минералы, богатые щелочами.

Изменение равновесия системы при повышении концентрации происходит по закону действующих масс: скорость химических реакций пропорциональна произведению концентрации реагирующих веществ.

При постоянной температуре и давлении движущей силой всех процессов является изобарно-изотермический потенциал или свободная энергия Гиббса (G):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

У. Гиббс считается основателем современной термодинамики, так как разрабатывал применение законов термодинамики для изменения физического состояния вещества и химическим реакциям. Он сформулировал *правило фаз*, ввел понятие *изобарный потенциал* и др. Я. Вант-Гофф применил термодинамику к осадочным породам, В. М. Гольдшмидт – к метаморфическим.

Правило фаз Гиббса является одним из законов физической химии и встречает трудности в практическом применении: в равновесной гетерогенной системе число термодинамических степеней свободы (v) связано простой закономерностью с числом фаз, т. е. минералов (ϕ), и числом компонентов (κ):

$$v = \kappa - \phi + n,$$

где n – число внешних факторов (T, P), влияющих на равновесие в данной системе; $\phi_{max} = \kappa$.

Под **наличтермодической степенью свободы** понимается число условий (T, P, C), которые можно изменять по желанию в определенных пределах, не сменяя числа или видов фаз системы.

Д. С. Коржинский сформулировал принцип дифференциальной подвижности компонентов, который, по мнению В. А. Жарикова, отражает самые общие закономерности природных процессов и является одним из главных и общих геологических законов: **компоненты в природных системах ведут себя качественно неодинаково; для инертных компонентов независимыми являются экстенсивные, для подвижных – интенсивные параметры.** Например, при альбитизации ортоклаза инертными компонентами являются Al, Si, подвижными – K, Na.

В термодинамике используются также химическое сродство, произведение растворимости, константа равновесия, правило торможения химических реакций.

Химическое сродство – способность элементов вступать в химическую реакцию (как $\text{FeS} + \text{O}_2$, но не бывает реакции $\text{O}_2 + \text{Au}$). Однако отсутствие взаимодействия не всегда означает отсутствие сродства, так как часто влияют кинетические процессы. Оценкой

химического сродства служит не тепловой эффект, а максимальная работа реакции, прошедшая в условиях изотермического процесса.

Константа равновесия реакции (K) вычисляется разными способами, величины констант приводятся в справочниках. Зная *K* нескольких реакций, можно составить систему уравнений и определить, в каких формах данный элемент находится в изучаемой среде. К сожалению, нет сведений о величине *K* многих реакций.

Константа равновесия изменяется только при изменении показателей *T* и *P* и не зависит от активных концентраций реагирующих веществ. Например, в сильноокислых водах медных месторождений медь находится в форме Cu^{2+} (14–30 %), CuHSO_4^+ (1–25), CuSO_4^0 (70–95 %); в щелочных хлоридно-гидрокарбонатных водах с восстановительными условиями – в формах CuCO_3^0 (15–40 %), $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^-$ (5–20), CuOH^+ (5–10 %); в кислых хлоридных водах нефтегазоносных структур – $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ (40–65 %), Cu^+ (20–46), CuCl^+ (20–35 %).

Форма нахождения элемента в растворе имеет значение при изучении процессов миграции и концентрации элементов, решении экологических проблем.

Произведение растворимости – произведение молярных концентраций (активности) ионов минерала в его насыщенном растворе является постоянной величиной. Из этого вытекает, что при добавлении в раствор более растворимой соли (CaF_2), имеющей одноименный ион (Ca^{2+}) с менее растворимой солью CaSO_4 , растворимость последней понижается. Аналогично в зоне окисления сульфидных месторождений снижается растворимость CaSO_4 и ZnSO_4 при появлении в растворе PbSO_4 .

Это правило не подходит при нахождении в растворе хорошо растворимых минералов. Им можно пользоваться при растворимости минерала в воде менее 0,01 моль/л (равнозначно менее 1 г/л).

Правило торможения химических реакций, сформулированное А. И. Перельманом (1941), гласит: **если в системе один из реагентов присутствует в количестве, недостаточном для реализации всех возможных реакций, то реализуются только те реакции, для которых характерно максимальное химическое сродство.** Отсюда следует, что для всех возможных реакций образования минералов в первую очередь протекают те, для которых характерна наименьшая величина произведения растворимости. Некоторые парагенные ассоциации элементов в рудах связаны с действием этого правила. Например, если в

воду с содержанием Cl^- и I^- будет поступать AgNO_3 , то сначала будет осаждаться AgI , так как растворимость его ниже ($1 \cdot 10^{-16}$), чем у AgCl ($1 \cdot 10^{-10}$). Значит, образование AgI и его осаждение будет тормозить осаждение AgCl .

Важнейшие параметры термодинамики (давление, температура) участвуют в формировании *термодинамического геохимического барьера* (Н), который распространен в гидротермальных и гипергенных системах. В местах резкого понижения давления CO_2 в подземных водах осаждается кальцит и карбонаты:



Так образуются кальцитовые гидротермальные жилы, травертины в местах выхода на поверхность углекислых источников, кальцитовые горизонты в почвах и осадочных породах.

Таким образом, термодинамика вносит большой вклад в изучение физико-химической миграции, однако ее возможности не универсальны, так как большинство реакций в зоне гипергенеза необратимы и для них нельзя рассчитать константы равновесия, изобарный потенциал и другие функции равновесной термодинамики. Это обстоятельство ограничивает решение части геохимических задач и потому на помощь приходит развивающаяся химическая кинетика. С ней связана динамика физико-химической миграции. Изучается механизм процесса, скорость реакций, которые реализуются путем исследования диффузии, конвекции или их совмещения (конвективная диффузия). Наиболее детально исследована кинетика и динамика метасоматоза и процессов образования ореолов рассеивания рудных месторождений. Динамике геохимических процессов посвящены исследования В. С. Голубева, сущность которых рассмотрим ниже.

Геохимические процессы

Внешние факторы в сочетании с внутренними и средой создают условия, при которых происходит трансформация природных соединений, перегруппировка атомов и ионов и установление определенного равновесия на основе физических, химических и биохимических законов и закономерностей на Земле. Все вместе взятое приводит к формированию процессов, которые действуют в определенных условиях геосфер и создают разнообразные соединения органической и неорганической природы, приуроченные к определенным участкам или регионам Земли.

По мере накопления геохимической информации обосновывались все новые и новые процессы. Сделаны попытки их классификации в геохимии, ландшафтоведении, почвоведении, геологии и других научных дисциплинах. Здесь мы рассмотрим лишь те геохимические процессы, которые имеют отношение к геохимии, геологии и ландшафтам.

Геохимический процесс – это физико-химические природные реакции, в результате которых распределяются атомы и соединения в пространстве и во времени для достижения равновесия, характерного при данных гидротермических условиях земной среды.

Классификацию геохимических процессов можно проводить по месту их воздействия, по особенностям проявления в сочетании или отдельных элементарных физических, химических, биологических и механических процессов.

Щелочно-кислотные и окислительно-восстановительные условия

Важнейшими геохимическими особенностями среды являются щелочно-кислотные и окислительно-восстановительные условия.

Щелочно-кислотные условия определяются наличием свободных ионов H^+ и OH^- в растворе в результате слабой диссоциации молекул воды: $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$. Основания и кислоты являются дополнительным источником этих ионов. Возможно образование иона водорода в реакциях между минеральными соединениями:



Щелочно-кислотные условия характеризуются концентрацией (активностью) ионов водорода в растворах через водородный показатель рН. Численно эта величина равна отрицательному десятичному логарифму концентрации H^+ . Водные растворы могут иметь величину рН от 0 до 14.

Кислые условия с $pH < 7$ формируются в гумидном климате (лесные зоны, тундра), где много органических кислот. Органические кислоты выделяются корневой системой, образуются в процессе почвообразования (гуминовые и фульвокислоты) и приносят ион водорода. Кислые условия также создаются в отдельных зонах мантии и земной коры.

Щелочные условия ($pH > 7$) с концентрацией OH^- формируются в аридном климате, где мало органических кислот и щелочи, которые диссоциируют по схеме: $Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$. Отдельные очаги мантии и земной коры имеют щелочную реакцию.

Нейтральные условия ($\text{pH} = 7$) создаются в зоне степей и саванн, где складывается равновесие между кислыми и щелочными продуктами реакций при непромывном водном режиме (количество испаряющейся воды равно количеству выпадающих осадков). В земной коре и мантии нейтральная реакция характерна в местах концентрации карбонатов.

В зависимости от величины pH некоторые гидроксиды химических элементов осаждаются из разбавленных растворов (табл. 7), т. е. имеют свой интервал осаждения (Mg^{2+} 10,5–11; Al^{3+} 4,1–6,5).

Например, если ион Fe^{3+} в форме гидроксида осаждается при pH 2, то Fe^{2+} – лишь с pH 5,5. Это положение используется для индикации поведения отдельных элементов и восстановления палеогеохимических условий.

Большинство катионогенных элементов образуют наиболее растворимые соединения в кислых, а анионогенные (Cr, Se, Mo, V, Ag, Si и др.) – в щелочных водах. Для Na, K, Cu, Rb, Cs, Sr значение pH влияет не на осаждение, а на их сорбцию и растворимость солей. В гидротермальных условиях при повышении температуры величина pH

Таблица 7

Значения pH осаждения гидроксидов некоторых элементов из разбавленных растворов (0,025-0,0025)

Элемент	pH	Элемент	pH	Элемент	pH	Элемент	pH
Fe^{3+}	2	Al^{3+}	4,1	Cd^{2+}	6,7	Pr^{3+}	7,1
Zr^{4+}	2	U^{6+}	4,2	Ni^{2+}	6,7	Hg^{2+}	7,3
Sn^{2+}	2	Cr^{3+}	5,3	Co^{2+}	6,8	Ce^{3+}	7,4
Ce^{4+}	2,7	Cu^{2+}	5,3	Y^{3+}	6,8	La^{3+}	8,4
Hg^{+}	3	Fe^{2+}	5,5	Sm^{3+}	6,8	Ag^{+}	7,5-8
In^{3+}	3,4	Be^{2+}	5,7	Zn^{2+}	7	Mn^{2+}	8,5-8,8
Th^{4+}	3,5	Pb^{2+}	6	Nd^{3+}	7	Mg^{2+}	10,5

понижается до более кислой, а pH 7 будет соответствовать щелочным условиям. Поэтому в очень кислых водах существуют в растворе ионы Co^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Sn^{3+} , Th^{4+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Sc^{3+} . В гипергенных условиях они осаждаются. Наоборот, ионы Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ag^{+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} при pH 8 могут находиться в растворе. В осажденное состояние их переводят сероводород, фосфорная кислота, карбонаты и арсенаты.

Для большинства металлов образование комплексных ионов повышает pH осаждения гидроксида и вообще их растворимость.

Щелочно-кислотные условия создают не только ландшафтную зональность, но и геохимические барьеры (кислый, нейтральный, щелочной). По сочетанию pH и Eh в различных комбинациях строятся поля устойчивости минералов.

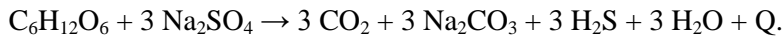
Окислительно-восстановительные условия (Eh) (см. также Окисление и восстановление п. 6.3.2) создают геохимические обстановки, выделенные А. И. Перельманом: окислительную, восстановительно-глеевую и восстановительно-глеевую сероводородную. В основу их выделения положено поведение кислорода, железа и сероводорода.

Окислительная обстановка морфологически определяется в породах по желтой, красной, бурой или красно-бурой окраске соединений Fe^{3+} . Типоморфный химический элемент (геохимический диктатор по А. И. Перельману) – свободный кислород. Однако окисление может происходить в природных водах без O_2 в присутствии сильных окислителей, например $Fe_2(SO_4)_3$. Катионогенные элементы переменной валентности (Fe, Mn, Co) при окислении переходят в осадок, анионогенные (V, Mo, Se, S, U, Re) – мигрируют. В условиях щелочной среды окисление происходит при Eh 0,15 В, в условиях кислой среды – при Eh 0,15–0,50 В. При сильнокислой реакции (pH 1–2) среди свежееобразованных некоторых вулканических отложений в окислительных условиях железо может быть двухвалентным, но не является их индикатором.

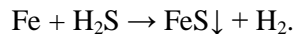
Для *восстановительно-глеевых* условий характерна зелено-голубая окраска, которая специфична соединениям Fe^{2+} . Типоморфные газы – CO_2 , CH_4 . Окисление осуществляют микроорганизмы, которые используют кислород органических и минеральных соединений. В условиях анаэробно-микробного трансформирования органического вещества и делают его агрессивным в отношении первичных и вторичных минералов, развивается глеевый процесс. Водой выносятся восстановленные катионогенные элементы. Анионогенные элементы осаждаются. Ускоряется разложение минеральной части почвы. В щелочной среде Eh менее 0,15 В, в кислой – менее 0,5 В.

Восстановительно-глеевая сероводородная обстановка формируется преимущественно в условиях щелочной среды (pH > 7) при значительном содержании сульфат-иона и органического вещества. Сильные окислители отсутствуют. Типоморфное соединение – H_2S . Величина Eh ниже нуля.

Микроорганизмы окисляют органические соединения частично за счет восстановления сульфатов:



В результате *десульфуризации* образуется H_2S , который вступает во взаимодействие с металлами и переводит их в осадок:



Геохимические обстановки могут чередоваться по вертикальному профилю. Они формируют соответствующие геохимические барьеры: окислительный, восстановительно-глеевый и восстановительно-глеевый сероводородный. В гипогенных условиях преобладают восстановительные условия, поэтому при попадании пород на поверхность происходит их окисление и разрушение.

По сочетанию щелочно-кислотных и окислительно-восстановительных условий и наличию типоморфных элементов (геохимических диктаторов) А. И. Перельман выделил *классы водной миграции* элементов (табл. 8).

Среди типоморфных элементов, формирующих классы, выделяются катионы – H^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Fe^{2+} ; анионы – SO_4^{2-} , Cl^- , OH^- ; H_2S . Они определяют условия миграции элементов при определенном сочетании щелочно-кислотных и окислительно-восстановительных условий.

Таблица 8

**Основные классы водной миграции химических элементов
(А. И. Перельману, 1989)**

Щелочно-кислотные условия	Геохимическая обстановка		
	окислительная	восстановитель но-глеевая	восстановитель но-глеевая сероводородная
Сильнокислые: рН<4	Сернокислый (H^+ , SO_4^{2-}) Солянокислый (H^+ , Cl^-)	Сернокислый глеевый (H^+ , SO_4^{2-} , Fe^{2+})	Сернокислый сульфидный (H^+ , SO_4^{2-} , H_2S)
Кислые: рН 4–5;	Кислый (H^+)	Кислый глеевый (H^+ , Fe^{2+})	Кислый сульфидный (H^+ , H_2S)
Слабокислые: рН 5,1–6,5	Кислый кальциевый (H^+ , Ca^{2+})	(H^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+})	–
Нейтральные: рН 6,6–7,4	Кальциевый (Ca^{2+})	Карбонатный глеевый (Ca^{2+} , Fe^{2+})	Карбонатный сульфидный (Ca^{2+} , H_2S)
Слабощелочные, щелочные:	Кальциево-натриевый (Ca^{2+} , Na^+)	–	–

pH 7,5–9	Гипсовый (Ca ²⁺ , SO ₄ ²⁻)	Гипсово-глеевый (Ca ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , Fe ²⁺)	–
	Соленосный (Na ⁺ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻)	Соленосный глеевый (Na ⁺ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Fe ²⁺)	Соленосный сульфидный (Na ⁺ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , H ₂ S)
Сильнощелочные: pH 9–11	Содовый (Na ⁺ , OH ⁻)	Содовый глеевый (Na ⁺ , OH ⁻ , Fe ²⁺)	Содовый сероводородный (Na ⁺ , OH ⁻ , H ₂ S)

Сернокислый класс водной миграции (H⁺, SO₄²⁻-класс) формируется при сильноокислой реакции среды и окислительной геохимической обстановке (Eh > 0,2 В). Встречается среди участков с сульфидными породами, которые постепенно окисляются с образованием серной кислоты. Некоторые вулканические извержения богаты H⁺, Cl⁻, поэтому выделяется *солянокислый класс*. С уменьшением кислотности до pH 4–5 типоморфным элементом является ион водорода и господствует *кислый* (H⁺), при слабокислой реакции – *кислый кальциевый* (H⁺, Ca²⁺) *класс*. В условиях нейтральной реакции среды (pH = 7) и окислительной обстановке (Eh более 0,2 В) выделяют *кальциевый* (Ca²⁺) *класс*. Слабощелочные и щелочные условия и окислительная обстановка в зависимости от наличия соединений типоморфных ионов могут формировать *кальцево-натриевый* (Ca²⁺, Na⁺), *гипсовый* (Ca²⁺, SO₄²⁻) или *соленосный* (Na⁺, Cl⁻, SO₄²⁻) *класс*. Редко встречается *содовый* (Na⁺, OH⁻) *класс* при сильнощелочной реакции.

В восстановительно-глеевой обстановке (Eh 0–0,2 В) при смене щелочно-кислотных условий выделяются те же классы, что и в окислительной, но с добавлением типоморфного элемента Fe²⁺ – индикатора глеевой обстановки. В название классов включается термин *глеевый*. Например, *кислый глеевый* (H⁺, Fe²⁺) или *гипсово-глеевый* (Ca²⁺, SO₄²⁻, Fe²⁺) *класс*.

Восстановительно-глеевая сероводородная обстановка (Eh < 0) формирует те же классы, что и окислительная, но с добавлением H₂S как типоморфного соединения. Например, *сернокислый сульфидный* (H⁺, SO₄²⁻, H₂S) или *карбонатный сульфидный* (Ca²⁺, H₂S) *класс*.

По классу водной миграции можно устанавливать миграцию, концентрацию или рассеяние других элементов в зависимости от их внутренних свойств и действующих внешних факторов в различных геосферах и природных зонах.

Щелочно-кислотные и окислительно-восстановительные условия примечательны в геохимии и геологии тем, что их сочетания

устанавливают *поля устойчивости минералов*, т. е. влияют на образование тех или иных минералов.

Р. М. Гаррелс и Ч. Л. Крайст (1968) для заданной температуры, концентрации раствора и давления составили Eh–pH-диаграммы полей устойчивости минералов для ряда элементов. Из диаграммы, составленной для соединений железа (рис. 8), можно заключить, что в зависимости от сочетания геохимических параметров Eh и pH в морской воде при температуре 25 °С и достаточной концентрации железа происходит образование *различных устойчивых минералов*: гематита (Fe_2O_3), сидерита (FeCO_3) или пирита (FeS_2).

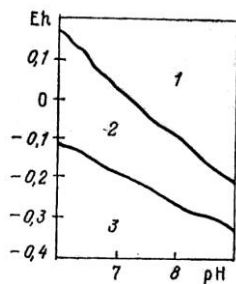


Рис. 8. Поля устойчивости минералов железа: 1 – гематит; 2 – сидерит; 3 – пирит

Eh–pH-диаграммы могут служить (с использованием поправочных коэффициентов) информационным материалом для прогнозирования минералообразования, а также реконструкции палеогеохимической обстановки по зафиксированным минералам. Например, пирит устойчив при Eh более 0,15 В и pH 6–8 и неустойчив при Eh – 0,12 В и pH 6–7, так как происходит его окисление и переход в растворимый сульфат Fe_2SO_4 . В тундре и северной тайге устойчивость пирита определяет низкая температура.

Роль геохимических процессов в концентрировании химических элементов

В научной литературе установлено существование процессов в определенных средах, зонах и сферах, которые различаются по направлению физико-химических реакций и по месту воздействия. Одни процессы характерны для гипогенных условий (магматические, метаморфические, гидротермальные), другие – для зоны гипергенеза

(химическая денудация, сорбция, фотосинтез, биохимические, фотолиз и т. д.), третьи протекают во всех геосферах (изоморфизм, метасоматоз, диффузия, гидролиз, радиолиз и др.) Некоторые процессы направлены на концентрирование ряда химических элементов (сорбция, фотосинтез, кристаллизация, метасоматоз) или на их рассеивание (гидролиз, химическая денудация, изоморфизм, диффузия). Рассмотрим наиболее часто используемые процессы.

Зону поверхностных изменений в земной коре – биосферу – А. Е. Ферсман (1922) назвал зоной гипергенеза. По условиям, месту образования и движущим силам в зоне гипергенеза деятельность геохимических процессов сводится к следующему.

Собственно гипергенез – изменение первичной горной породы путем ее выветривания при выходе на поверхность. Происходит физическое и химическое изменение, перераспределение под влиянием силы тяжести или водных потоков и формирование осадочных пород с частичным концентрированием элементов (Si, Al, Fe, Ca, Mg и др.).

Сингенез – накопление осадков на дне водоема. Здесь встречаются редкие элементы и концентрированные типа *Fe*, *Mn* в виде железомарганцевых конкреций, отложения карбонатов, фосфоритов, накопления илов.

Диагенез – начальная стадия изменения рыхлых осадков и переход в осадочные горные породы. На этой стадии процесса происходит уплотнение породы, выщелачивание легкомигрирующих солей, обезвоживание, частичная перекристаллизация и цементация осадков.

Катагенез – химическое, минералогическое преобразование пород под влиянием взаимодействия петрографически и геохимически разных свит осадочных пород вне зоны диагенеза и метаморфизма.

Эпигенез – совокупность вторичных процессов изменений, происходящих в сложившихся осадочных породах. Возможно концентрирование отдельных элементов в результате произошедших изменений.

Галогенез – осаждение солей из природных водоемов. Протекает в зоне аридного климата (оз. Эльтон, Баскунчак). Концентрируются хлориды, сульфаты, карбонаты Na, K, Ca, Mg.

Гидрогенез – процесс, ведущий к прикновению воды в литосферу и изменению горных пород. Приводит к рассеиванию химических

элементов, а также образует в карбонатах карстовые пустоты, суффозионные западины, нивелирование рельефа и т. д.

Механогенез – отложения породы в результате механического ее перемещения под влиянием центробежных сил и существенных углов уклона в рельефе. Откладываются относительно дифференцированные по размерам частицы делювия и пролювия, в которых возможно концентрирование отдельных элементов.

Педогенез – формирование почв и почвенных горизонтов с участием физико-химических и биохимических процессов. Происходит концентрирование в гумусовом горизонте почв С, N, H, O, Mn, Fe, а также редких и рассеянных элементов. Органическое вещество может быть источником образования метана, сероводорода в анаэробных условиях.

Биогенез – образование живого вещества, концентрирование в нем большинства химических элементов. При отмирании в зависимости от условий образуется гумус, торф, сапропель, каустобиолиты, фитолитарии и т. д.

Магматический процесс – формирование и дифференциация расплава при температуре 500–1500 °С и давлении 10^5 – 10^9 Па с участием основных типов массопереноса – диффузии, конвекции, флюидов. Это приводит к перемещению и перемешиванию геохимически различающихся магм, являющейся основой формирования изверженных кислых, основных и ультраосновных пород – источников добычи разнообразных полезных ископаемых.

Метаморфический процесс – частичная или полная перекристаллизация породы с образованием новых структурных пород и минералов в результате резких изменений температуры, давления и химических условий. Например, карбонаты превращаются в мрамор, глины в сланцы и т. д. Некоторые метаморфические породы могут обогащаться химическими элементами при циркуляции воды по сохранившимся порам.

Гидротермальный процесс – формирование термальных вод, насыщенных ионами и газами, их участие в замещении химических элементов в породах в ходе циркуляции растворов. Образуются гидротермальные системы – гидротермы, гидротемалиты, гидротермально измененные породы. Они являются основным источником цветных, редких и благородных металлов, а также нерудного сырья. Гидротермы концентрируют газообразные соединения, галогены и другие элементы.

В геосферах Земли присутствуют твердая, жидкая, газообразная фазы вещества. Физико-химические реакции могут протекать внутри фазы и между фазами. По специфике реакций на уровне фаз выделены следующие геохимические процессы.

Гидролиз тесно связан с геохимической деятельностью вод, что приводит к трансформации первичных и вторичных (глинистых) минералов. В ходе процесса протекает обменная реакция между водой и минеральным видом в присутствии катализатора CO_2 . С гидролизом связан распад минералов, органических соединений до конечных устойчивых продуктов в гипергенных условиях – оксидов и гидроксидов. При гидролизе ион водорода вытесняет из первичных минералов (полевых шпатов, слюд и др.) катионы (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} и др.), которые мигрируют в океан или более глубокие зоны литосферы. Пример гидролиза полевых шпатов с образованием каолинита:

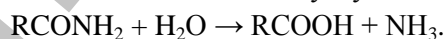


На месте действия процесса остается слабая алюмокремниевая кислота (глинистый минерал) при определенных значениях pH. Например, каолинит устойчив в сильнокислой и кислой среде, монтмориллонит – в нейтральной и щелочной, гидрослюды – в слабокислой среде в умеренном климате. При нарушении условий глины распадаются на простые и устойчивые оксиды и гидроксиды. На гидролиз 1 т минералов расходуется 200–400 кг воды при ее интенсивной циркуляции. Наиболее типичны эти реакции для силикатных минералов.

Органические соединения гидролизуются с участием ферментов гидролаз. Они катализируют не только гидролитический распад белков, углеводов и жиров, но и синтезируют их в определенных условиях. В ходе гидролиза образуются органические кислоты, CO_2 , NH_3 , H_2 и другие простейшие продукты распада:



клетчатка масляная кислота уксусная кислота

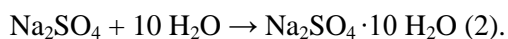


амиды органическая кислота

Амидогруппа аспарагина гидролизуеться с образованием аспарагиновой кислоты, из глутамина – глутаминовая кислота и т. д.

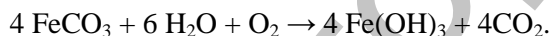
Гидратация – процесс присоединения молекул воды к молекулам, ионам или коллоидным частицам:





Прочность связи воды с веществом в обоих случаях неодинакова. Вода может входить в состав вещества в конституционной форме, образуя новое соединение с новыми свойствами. Такая гидратация приводит к образованию щелочей и кислот (1). Многие неорганические и органические соединения образуют с водой кристаллогидраты, которые представляют собой индивидуальные химические соединения (2). Иногда гидратация приводит к изменению окраски минералов. Например, в зависимости от степени гидратации оксидов железа окраска соединений приобретает различные оттенки красного цвета – от светлых до темных тонов. Ионы с большим радиусом присоединяют меньшее количество молекул воды при условии одинаковой валентности: ион лития меньше иона калия, но в воде движется медленнее, так как гидратирован сильнее. С повышением температуры гидратация ионов уменьшается, а скорость их движения увеличивается. Многозарядные ионы перемещаются медленнее в связи с активной гидратацией. Гидратация часто сопровождается гидролизом, окислением, карбонатизацией.

Гидратация некоторых соединений может происходить с участием бактерий:



Она сопровождается увеличением объема минерала. При образовании гипса из ангидрита происходит увеличение объема на 30 %. Сильно увеличивает объем монтмориллонит и вермикулит при поглощении воды. Действие воды на некоторые силикаты приводит к возникновению цеолитов – обводненных силикатов Na и Ca, возникающих преимущественно за счет фельдшпатов. Однако в большинстве случаев цеолиты возникают в вулканических районах за счет действия поствулканических термальных растворов на первичные силикаты.

Полное обезвоживание соединений, или *дегидратация*, происходит при повышении температуры до 200 °С и давления. Обезвоживание возможно в живых организмах при низких температурах под влиянием катализаторов. Дегидратация коллоидных частиц торфа приводит к необратимым изменениям их водных свойств. Торф распыляется и теряет смачиваемость, поэтому не может быть источником элементов питания для растений.

Сорбция (поглощение) – процесс присоединения иона или комплексного соединения коллоидной частицей с использованием энергии

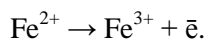
поверхностного натяжения или химической реакции. Она характерна для глинистых минералов, илов, сапропелей, торфа. Происходит на границе двух фаз: твердой–жидкой, жидкой–газовой. Сорбция лежит в основе питания организмов, обоняния животных и человека, воздействия химических веществ на микробы. Она подразделяется на *физическую (адсорбция, абсорбция)* и *химическую (хемосорбция)*. *Адсорбция* – обменное присоединение иона или вещества поверхностью коллоидной частицы. *Абсорбция* – процесс, при котором ионы поглощаются всей массой сорбента, входя внутрь коллоидной частицы, и находятся частично в необменном состоянии. Если в ходе сорбции происходит образование нового минерала, такой процесс называется *хемосорбцией*: $\text{CO}_2 + \text{CaO} = \text{CaCO}_3$. Она сопровождается выделением тепла. Границу между физической и химической сорбцией провести трудно. Ионы, способные к обмену, слабо удерживаются в кристаллической структуре минерала.

Процесс, противоположный сорбции, – *десорбция* – выведение сорбированного иона с поверхности коллоидной частицы. Десорбированные ионы мигрируют с водой или потребляются корневой системой растений. При формировании месторождений сорбированные элементы являются попутными, но их концентрация может достигать величины, когда получение их технологическим путем оказывается полезным и экономически выгодным мероприятием (получение рассеянных элементов из золы угля, торфа, горючих сланцев). Наиболее энергично сорбируются многовалентные катионы: $\text{R}^{3+} > \text{R}^{2+} > \text{R}^{+}$. Среди ионов с одинаковой валентностью энергия поглощения растет с ростом атомной массы и радиуса иона ($\text{Li}^{+} < \text{Na}^{+} < \text{K}^{+} < \text{Rb}^{+} < \text{Cs}^{+}$). Торф сорбирует до 10 % U. Обменная сорбция подчиняется закону действующих масс. Она тем интенсивнее, чем выше концентрация катионов в водах. В земной коре преобладают отрицательно заряженные коллоиды – глинистые минералы, гумус, гель кремнекислоты, гидроксиды марганца. Менее распространены положительно заряженные коллоиды: гидроксиды Fe, Al, Ti, Zr и др. Они способны сорбировать Cl^{-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^{-} , VO_4^{3-} и др. Сорбенты выполняют роль сорбционных геохимических барьеров. Для редких элементов это важнейший путь перехода в твердую фазу или в живые организмы.

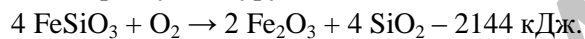
Карбонатизация – процесс образования карбонатных пород в щелочных условиях морей или континентов путем хемогенного и механического осадений, метасоматического замещения и биогенной

концентрации. Основные минералы процесса – кальцит и доломит. Препятствуют осаждению карбонатов повышенное в воде содержание углекислого газа при понижении температуры или повышении давления на больших глубинах, а также приток кислых вод.

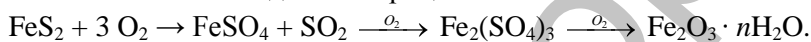
Окисление – процесс соединения элементов в минералах и породах с кислородом. Один из атомов минерала отдает электрон кислороду. Реакция окисления обычно протекает в водной среде, где растворен кислород. Элементы с переменной валентностью переходят в состояние более высокой валентности:



При окислении железистых силикатов с Fe^{2+} возникают продукты разложения с Fe^{3+} . В результате зеленоватая и черная окраска первичных силикатов меняется на красную и бурую:



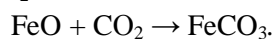
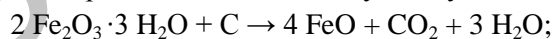
Энергия окисления железа велика и структура силикатов распадается в изверженных породах одной из первых. Легко окисляются сульфиды, превращаясь в сульфаты. В реальной обстановке окисление представляет собой сложный многостадийный процесс:



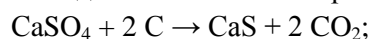
Лимонит выступает в качестве конечного продукта реакции и в зоне окисления сульфидных руд образует иногда скопления в виде «железной шляпы». Железосодержащие силикаты и карбонаты также образуют конечный продукт – лимонит.

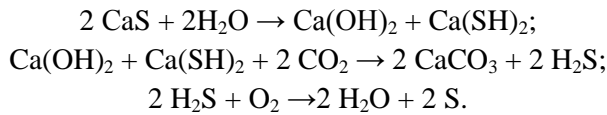
Восстановление – процесс противоположный окислению, протекает в зонах, где отсутствует свободный кислород; атомы или ионы присоединяют электроны, происходит понижение валентности. Восстанавливаются минеральные и органические соединения.

Органическое вещество при разложении соединяется с O_2 , включая химически связанный. Некоторые бактерии также усваивают кислород для своей жизнедеятельности из природных соединений различного генезиса. Наиболее распространено в природе восстановление железа, что приводит к изменению окраски пород на зеленовато-голубоватую:

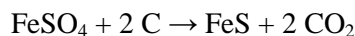


Если же в восстановлении участвуют бактерии, тогда углерод соединяется с кислородом в ходе биохимических процессов:





Сульфиды железа в угольных пластах и битуминозных сланцах также являются продуктом восстановления сульфатных растворов углистым веществом:

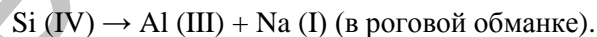
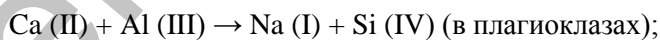


Моносульфид железа (FeS) через некоторое время превращается в FeS_2 . Этот процесс происходит также в морских илах с образованием пирита. Другие металлы в процессе восстановления, как и железо, переходят в более низкое валентное состояние, которое характерно для гипогенных условий.

Изоморфизм – это взаимное замещение химических элементов в кристаллических структурах с образованием смешанных кристаллов при близости объемных размеров структурных единиц и их химической природы. Термин введен Э. Митчерлихом в 1819 г. и означал равенство кристаллографических форм химически сходных веществ.

Иногда трудно установить изоморфный характер примесей. Только правильный расчет кристаллохимической формулы минерала позволяет установить явление изоморфизма. Переход от механических включений к изоморфным может осуществляться без какой-либо резкой границы. На основании изоморфизма появилась возможность предсказывать ассоциации элементов в земной коре, направлять поиски, совершенствовать химическую технологию.

Различают *изоморфизм замещения* (*изовалентный* и *гетеровалентный*) и *внедрения*. Изовалентный изоморфизм замещения – это замена одних химических элементов другими с такой же валентностью, например $\text{Mg(II)} \leftrightarrow \text{Fe(II)}$ (протекает в оливинах, пироксенах, амфиболах и др.). При гетеровалентном изоморфизме заменяются химические элементы с разной валентностью, но сумма валентностей взаимозаменяющихся элементов одинакова:



Если в решетке кристалла имеются свободные места, выравнивание зарядов при гетеровалентном изоморфизме идет за счет присоединения дополнительных ионов. По В. М. Гольдшмидту, изоморфные замещения возможны, когда радиусы ионов и атомов различаются не более чем на 15

% от размера меньшего радиуса. При температурах, близких к точке плавления минералов в мантии, эта величина достигает 30 %, т. е. изоморфная смесимость возрастает. Новейшие исследования указывают на изоморфную смесимость при различии в величине ионных радиусов на 40–60 %. Например, изоморфизм Si^{4+} (ионный радиус 0,039 нм) и Al^{3+} (0,057 нм) в алюмосиликатах протекает при $\Delta R = 46$ % или Si^{4+} и Ti^{4+} (0,064 нм) при $\Delta R = 64$ %.

По Е.С. Макарову, химически индифферентные элементы, которые не образуют между собой химические соединения в минералах, изоморфны: Zr^{4+} и Hf^{4+} , Mg^{2+} и Fe^{2+} , Si^{4+} и Al^{3+} , Na^+ и Ca^{2+} . Химически не индифферентные Au и Al, имеющие почти одинаковые атомные радиусы (0,144 и 0,143 нм) и изоструктурность (кубическая гранецентрическая структура типа меди), образуют AuAl_2 и другие соединения. Не изоморфны в ионных кристаллах Ga^{3+} и As^{3+} , хотя имеют близкие ионные радиусы (0,062 и 0,058 нм), так как образуют ионногемеополярные соединения типа GaAs.

Изоморфизм протекает при условии сходной природы межатомной связи (тип химической связи). Одинаковы структура и тип химической связи у карбонатов (CaCO_3 , MgCO_3 , FeCO_3 , MnCO_3 , CoCO_3 , ZnCO_3), поэтому они изоморфны. Отсутствует изоморфизм у Cu и Na, NaCl и PbS. У меди и натрия одинаковый ионный радиус 0,098 нм, однако в соединениях меди и свинца связь ковалентная, а у натрия – ионная. Имеется тенденция изоморфного замещения элементов, расположенных в Периодической системе Д. И. Менделеева по диагонали. Например, в минералах лития присутствует изоморфный магний, в минералах кальция – иттрий.

Ионы меньшего размера легче замещают ион большего размера; ионы с более высоким зарядом предпочтительнее замещают ионы с более низким зарядом ($\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+$). Эти явления *полярного изоморфизма* А. Е. Ферсман объяснил с энергетических позиций: вхождение в кристалл иона более высокой валентности и малого радиуса «энергетически выгодно», так как сопровождается большим выделением энергии, повышает энергию решетки.

Важное значение в изоморфизме имеет форма взаимозаменяющихся ионов, что позволяет сохранить форму кристалла равновесной.

Максимальное количество изоморфных примесей в минерале составляет его *изоморфную емкость*. Она колеблется значительно в

зависимости от структуры минерала, температуры, давления и других внешних условий. С понижением температуры изоморфная смесимость уменьшается, поэтому K^+ и Na^+ изоморфны в магматических минералах и не изоморфны в гипергенных.

В минералах установлено большое число элементов примесей, причем часть из них входит в состав собственных минералов или газовой-жидких включений. Например, в касситерите примеси Fe, Mn, Ti, W, Ta и Nb в основном связаны с ультрамелкими включениями минералов, а V, Cr, In и другие элементы входят изоморфно в структуру минерала. Бор и уран в составе минералов и пород находятся в свободном пространстве независимо от других атомов. Это явление называется *эндокрипцией*. Изоморфизм в зоне гипергенеза играет меньшую роль, чем в магматических и гидротермальных процессах.

Сочетания разных элементов в минерале, минералов в породе, связанных общими условиями формирования, образуют *парагенетические ассоциации* элементов и минералов. В парагенезе один или несколько элементов являются основными. Причины парагенезиса: свойства атомов, химическое сродство, сорбция, концентрирование элементов, давление, температура и другие. Знание парагенетических ассоциаций необходимо для учета минерального сырья, питательных веществ. Примеры парагенетических ассоциаций: латериты – Fe, Cr, Ni, Co; пегматиты – K, Rb, Li, Cs, Be, TR, Zr, Nb, Ta, Fe, B; экзогенные урановые руды – Mo, Se, V, Re. Пространственная ассоциация элементов и минералов, не связанных генетически, называется *парастерезисом*.

Метасоматоз – замещение одних компонентов породы другими с изменением ее химического состава, когда растворение старых минералов и отложение новых происходит почти одновременно без изменения объема породы. Химические компоненты могут перемещаться посредством диффузии или путем инфильтрации, либо тем и другим способом. Направление и интенсивность просачивания определяется градиентом давления. Это явление было названо «фильтрационным эффектом Коржинского», который проявляется в порах и микротрещинах размером менее $n \cdot 10^{-7}$ см. Интенсивность метасоматических процессов усиливается при увеличении различия в составе раствора и породы. Реакция метасоматоза установлена растровым электронным микроскопом. Соединения, выпадающие на одной стороне плоскости реакционной щели, воспроизводят особенности строения поверхности замещаемого минерала,

образующего противоположную плоскость щели (рис. 9.). Известны случаи метасоматоза между минеральными и органическими соединениями. Железо и кремний могут закрепляться в стенках растительных и животных клеток.

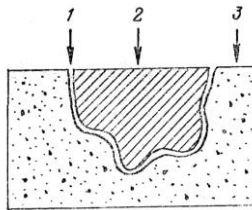


Рис. 9. Гипергенный метасоматоз (В.В. Добровольский, 1977):

1 – зона миграции и водообмена, 2 – новообразование, 3 – замещаемое вещество

В процессе метасоматоза происходит перестройка кристаллохимической структуры многих силикатов. Иногда один минерал проходит несколько стадий преобразования, например, мусковит→гидрослюда→каолинит. Результатом метасоматоза может быть обмен $\text{Na} \leftrightarrow \text{K}$ в силикатных породах, возможно образование новой породы.

По В. В. Добровольскому (1983), в гумидных областях развит *гипергенный метасоматоз*, в ходе которого коллоидные гидроксиды Fe и Mn замещают глинистые минералы, обломочные силикаты и алюмосиликаты, а местами и кварц. В аридных районах метасоматоз меньше распространен. Здесь кальцит замещает глинистые минералы, обломочные минералы изменены слабо. При гипергенном метасоматозе одна часть замещаемых веществ поглощается коллоидами, образуя различные примеси (SiO_2 , Al_2O_3 и др.), другая – переходит в подземные и поверхностные воды.

Метасоматоз характерен для гидротермальных систем. Замещение совершается обычно при участии поровых растворов. Гидротермально измененные породы именуется *гидротермалитами*. Например, при образовании турмалиновых грейзенов привносятся Mg^{2+} , B^{3+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , O^{2-} , OH^- , F^- , Cl^- , выносятся Na^+ , K^+ , Si^{4+} , H_2O .

Различают *инфильтрационный* и *диффузионный метасоматоз*. Диффузионный метасоматоз обычно распространяется на несколько метров. Часто при метасоматозе происходит сочетание инфильтрационных и диффузионных процессов.

Взаимодействие термальных поровых растворов с породой приводит к *метасоматической зональности* – последовательной смене

метасоматитов (гидротермалитов): от наиболее измененной внутренней зоны к внешней зоне и неизменной породе. Совокупность одновременно образовавшихся метасоматитов («зональная колонка») называется *метасоматической фацией*. Совокупность фаций, возникшая в результате одного петрогенетического и генетически единого геологического процесса, В. А. Жариковым (1976) назвал *метасоматической формацией*.

Реакции метасоматоза экзотермичны и сопровождаются связыванием воды в силикатах (хлоритизация, серитизация, каолинитизация и др.). По Ф. А. Летникову, это приводит к росту концентрации рудных элементов в растворах и их осаждению. Направление метасоматоза определяется щелочно-кислотными условиями. С кислотным выщелачиванием связана грейзенизация, березитизация, пропилитизация и другие процессы. Щелочные растворы вызывают альбитизацию, нефелинизацию, цеолитизацию, магнезиальный метасоматоз и другие изменения пород.

Д. С. Коржинский важное значение придавал *фильтрационному эффекту* – отставанию катионов и растворителя от кислотных компонентов при фильтрации растворов через пористые среды. Он подтвержден экспериментально, однако природа его трактуется по-разному (сорбцией, ионным обменом и т. д.).

Оруденение часто накладывается на метасоматиты или развивается одновременно с ними («рудоносные метасоматиты»). Состав метасоматических формаций определяется поступающими растворами и типом изменяемых пород (серпентинизация, березитизация и др.). Метасоматоз обусловлен небольшим числом ведущих элементов с высокими кларками (Na, K, S, Cl, F и др.). Отсюда постоянство типов метасоматоза, их устойчивость в широком интервале pH, Eh, температуры, давления и других условий. Иные зависимости для оруденения. Число рудных элементов высокое и с низкими кларками. Они приспособляются к обстановке, которая создается Na, S, Cl, C и другими ведущими элементами. Поведение рудных элементов часто зависит от pH, возможно Eh. Это определяет разнообразие рудообразований в одной и той же метасоматической обстановке.

Диффузия – физико-химическая миграция вещества для установления равновесных концентраций вследствие беспорядочного движения атомов, ионов, молекул и коллоидных частиц. Она действует под влиянием внешних факторов, создающих градиенты концентрации, температуры, давления, электрического потенциала, и соответственно выделяются

молекулярная диффузия, термо-, баро- и электродиффузия. Протекает в гипо- и гипергенных условиях, однако ее роль возрастает в земных глубинах с застойным режимом: артезианские бассейны, поровые воды, магматические и гидротермальные системы. Диффузионный процесс зависит также от тектонического режима. Его роль возрастает в спокойные эпохи и уменьшается при горообразовании.

Процесс ведет к уменьшению разнообразия, дифференциации, не требует затрат извне, энтропия системы увеличивается. Скорость диффузии растет с ростом температуры. В гипергенных условиях ее влияние на равномерное рассеивание элементов не имеет большого значения. Диффузионный поток пропорционален градиенту концентрации и обычно оценивается через коэффициент диффузии, который максимален в газах ($n \cdot 10^{-1}$ см²/с), меньше в водных растворах, расплавах ($n \cdot 10^{-5}$ – $n \cdot 10^{-6}$ см²/с) и в твердых телах ($n \cdot 10^{-8}$ – $n \cdot 10^{-50}$ см²/с).

Под влиянием диффузии в осадочной оболочке происходит диффузионно-молекулярное рассоление поровых вод, формирование высокоминерализованных подземных вод. Диффузия в гидротермальных системах создает первичные диффузионные ореолы гидротермальных месторождений.

Конвекция – физико-химическая миграция атомов, ионов, молекул вместе с растворителем. В пористой среде она называется *фильтрацией*. В верхней мантии и земной коре протекает значительно быстрее диффузии, особенно в зоне активного водообмена. Фильтрация развивается в земных глубинах и усиливается в эпохи тектонической активности, складчатости и горообразования. Грунтовые воды движутся со скоростью несколько сантиметров в секунду, воды артезианских бассейнов – менее $n \cdot 10^{-2}$ см/с, застойные воды – менее $n \cdot 10^{-4}$ см/с.

При фильтрации воды взаимодействуют с вмещающими породами, где развиваются процессы выщелачивания, обменной сорбции и осаждения на геохимических барьерах с формированием рудных пород.

В природных условиях диффузия часто совмещается с конвекцией, что приводит к развитию совместного процесса – *конвективной диффузии*.

Радиолиз – процесс радиационно-химического разложения воды в результате воздействия на нее энергии радиоактивного распада атомных ядер. Продуктами радиолиза являются H₂O₂, гидроксоний H₃O⁺, гидроксил OH⁻. Возникает неравновесная обстановка с сильными окислителями и восстановителями. Для образования заметного количества продуктов

радиолиза в природных условиях необходимы сотни тысяч и даже миллионы лет. С действием атомарного кислорода связывают гематизацию пород, окисление нефти. Метан под воздействием α -излучения полимеризуется с образованием сложных углеводородов. Под влиянием радиолиза бензол превращается в фенол, в газовых залежах образуются CO_2 , CO , формальдегид и другие соединения.

В минералах радиолиз приводит к образованию *плеохроичных ореолов* – колец сплошного потемнения. Предполагают, что радиолиз конституционной воды приводит к окислению Fe^{2+} . Возможны и другие реакции.

С радиационным воздействием связывают частичную потерю минералами кристаллической структуры, происходят *метамиктные изменения*. Эти явления установлены в цирксонах, торите, браннерите и других радиоактивных минералах.

При спонтанном делении радиоактивных элементов вновь образующиеся ядра обладают большой кинетической энергией. Пути их следования в виде тонких каналов – *треков* – видны под микроскопом. Метод треков позволяет определить содержание урана в минералах и его пространственное распределение. Треки образуются также за счет космических лучей, они обнаружены в минералах метеоритов.

Фотолиз – фотохимическая реакция, которая протекает в тропосфере, когда космические лучи и солнечная радиация взаимодействуют с молекулами верхней части атмосферы и образуют продукты внутримолекулярной реакции. Для того чтобы произошла фотохимическая реакция, молекула газа должна поглотить энергию в ультрафиолетовой или видимой части спектра. Поглощенная энергия возбуждает электрон, и он переходит на орбиталь более высокой энергии. Этой энергии достаточно для разрыва связи в молекуле и ее разрушения. Под влиянием фотолиза разрушаются также вредные вещества атмосферы. В процессе первоначального формирования атмосферы фотолиз выполнял важную функцию по образованию кислорода атмосферы – окислителя элементов.

В геологической истории кислород как окислитель участвовал в формировании руд железа и марганца в гипергенных условиях, а также определял миграцию и концентрирование элементов с переменной валентностью.

Фотосинтез – процесс синтеза простейших органических соединений под влиянием хлорофилла растениями и микроорганизмами с

использованием энергии солнечного света, воды и углекислого газа атмосферы.

Растения в ходе роста и развития концентрируют химические элементы из почвы, породы. После отмирания и погружения в воду или заиления они подвергаются разложению, на больших глубинах – обугливанию и образованию месторождений каустобиолитов: газа, нефти, битума, каменного угля, горючих сланцев. В геологической истории фотосинтез появился при достаточном количестве кислорода в атмосфере, когда стало возможным развитие зеленых растений. Образование каустобиолитов – процесс геологически длительный, наиболее качественные и большие месторождения их связаны, как правило, с палеозоем и мезозоем.

В промышленных масштабах из углей извлекают Ge, Ga, U, разработана технология выделения Pb, Zn, Mo, изучается вопрос получения Au, Ag, Hg. Из золы энергетических углей можно получать около половины потребляемых редких металлов.

Биохимический процесс представляет собой реакции, связанные с обменом веществ в живых организмах или трансформацией минералов и отмерших организмов при участии микроорганизмов. В живых организмах биохимические реакции проходят ряд промежуточных этапов или ступеней. На каждом этапе могут происходить лишь небольшие изменения внутренних связей атомов в молекуле или переносы небольших групп атомов от одной молекулы к другой. Биохимические реакции протекают с поглощением, переносом и выделением энергии. У гетеротрофных организмов источником энергии являются окислительно-восстановительные процессы. Активация биохимических реакций осуществляется с помощью *ферментов*, которые помогают возникновению биохимических реакций и увеличивают их скорость, не влияя на их энергетический баланс. Каждый фермент бесконечно долго образует временные связи с молекулами реагирующих веществ. Фосфаты участвуют в накоплении и передаче энергии между соединениями.

В клетках бактерий содержится большое количество разнообразных ферментов и ферментных систем, находящихся в тесном взаимодействии друг с другом. Они используются для синтеза и разложения углеводов, белков, жиров, кислот и других соединений.

Грибы разлагают весьма стойкие органические соединения. В кислородной среде они полностью окисляют органическое вещество до

CO₂ и H₂O, в бескислородной – накапливаются не полностью окисленные продукты обмена. Биохимическая активность грибов, как и бактерий, регулируется ферментами, в состав которых входят микроэлементы.

Одни почвенные водоросли способствуют ускорению выветривания горных пород, другие – своими кислыми выделениями растворяют известняки.

Высшие растения являются основным источником почвенного органического вещества, которое в процессе разложения оказывает биохимическое воздействие на минеральную породу. Корневая система растений биохимически активна корневыми выделениями, способными растворять некоторые минералы.

Почвенная фауна (беспозвоночные, насекомые, нематоды и др.) способствуют развитию процессов синтеза и разложения органических веществ и повышению ферментативной активности, гумификации растительных остатков.

6.3.3. Геохимические барьеры

Концентрация химических элементов и формирование месторождений полезных ископаемых может происходить на геохимических барьерах. По А. И. Перельману (1989), это «участки земной коры, в которых на коротком расстоянии происходит резкое уменьшение интенсивности миграции химических элементов и, как следствие, их концентрация». В таких зонах одна геохимическая обстановка сменяется другой. Их формируют параметры pH, Eh, температура, давление. Понятие о барьерах является одной из методологических основ изучения геохимических аномалий и важно для разработки методики геохимических поисков.

В земной коре местами геохимические барьеры сочетаются, поэтому можно выделять комплексные барьеры. При движении химических элементов к барьеру с противоположных сторон выделяются *двусторонние барьеры*. На них осаждаются разнородные ассоциации элементов. Различают также *латеральные барьеры*, которые образуются в субгоризонтальном направлении, и *радиальные* (по вертикальному профилю земной коры) при вертикальной миграции растворов сверху вниз или снизу вверх. В зависимости от способа массопереноса выделяют *диффузные* и *инфильтрационные барьеры*.

В основу классификации геохимических барьеров А. И. Перельманом положены различия в миграции. Выделено два основных типа барьеров – *природные* и *техногенные*. Природные барьеры делятся на три класса: *механический*, *физико-химический* и *биогеохимический*. Аналогичные классы выделяются среди техногенных барьеров.

К механическим барьерам приурочены продукты механической дифференциации осадков (делювий, пролювий, аллювий дельт, механическая дифференциация в шельфовой зоне).

Физико-механические барьеры возникают в местах изменения температуры, давления, окислительно-восстановительных и щелочно-кислотных условий. Они встречаются в гипергенных, метаморфических и магматических системах. Биогеохимические барьеры образуются в зоне гипергенеза. Происходит концентрация отдельных химических элементов или их сочетаний в растениях, которые после отмирания и захоронения при определенных условиях трансформируются в каустобиолиты. Например, в некоторых видах каменных углей германия концентрируется больше, чем в минеральном сырье.

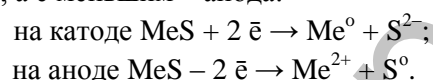
6.3.4. Кинетика и динамика физико-химической миграции

Состав вод, минералов во многих системах определяется не равновесием и не только им, а главным образом кинетикой процессов. Скорость химических реакций возрастает с повышением температуры. В земной коре многие термодинамически допустимые реакции не реализуются из-за того, что не достигается *энергия активации* – та минимальная энергия в расчете на 1 моль, которой должны обладать реагирующие атомы или молекулы, чтобы началась реакция. Например, в полярной зоне встречаются на поверхности невыветренные выходы сульфидных руд. В присутствии кислорода сульфиды термодинамически неустойчивы, но устойчивы фактически, так как окисление сильно замедляют низкие температуры.

В зоне гипергенеза известен суммарный эффект физико-химической и биогенной миграции. О скорости ее дает представление показатель ионного стока, равный годовому стоку в т/км² площади бассейна реки. По Г. А. Максимовичу, средняя химическая денудация поверхности суши составляет 12 мкм/год, для стран СНГ – 7 мкм/год. В центральной части океана медленная седиментация – за 1000 лет накапливается менее 3 мм осадков (А. П. Лисицин).

Динамику геохимических процессов исследовал В. С. Голубев (1981). Динамика изучает физико-химические модели процессов и систем с учетом их развития. Эти модели строятся на основе закономерностей равновесной и неравновесной термодинамики, химической кинетики. Наиболее детально исследованы кинетика метасоматоза и процессов образования ореолов рассеяния рудных месторождений (литогеохимических, гидрогеохимических).

Электрохимические реакции в породах. Большинство сульфидов, магнетит, арсениды и другие минералы обладают электрической проводимостью. На границе их с водой возникает скачок потенциала. Обычно в сульфидных рудах присутствует несколько минералов, имеющих разные электропотенциалы. В контакте с водой в таких рудах образуются микрогальванические пары, электродвижущая сила которых может достигать 0,3–0,4 В. Минерал с более высоким потенциалом выполняет роль катода, а с меньшим – анода:



В зависимости от pH вод S^{2-} трансформируется в H_2S и HS^- , а ионы Me^{2+} переходят в раствор. Например, если в рудах наблюдается ассоциация пирита, халькопирита, галенита и сфалерита, то раствор будет обогащаться Pb и Zn, так как галенит (PbS) и сфалерит (ZnS) выступают как аноды с более низким потенциалом, чем пирит (FeS_2) и халькопирит (Cu_2S), играющих роль катодов. Вследствие этого на месторождениях возникают электрохимические водные ореолы рассеяния металлов, что позволяет выявить глубоко залегающие руды. Такие электрохимические явления представляют собой один из важнейших факторов выветривания минералов диэлектриков. Эти представления об электрохимическом растворении положены в основу метода поисков руд под воздействием постоянного электрического поля. Сконструирована специальная станция для поисков рудных месторождений на глубине более 100 м по фиксации на поверхности вторичных ореолов рассеяния.

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Классификация в любой науке обобщает и отражает современные взгляды и свидетельствует о развитии данного научного направления. Цель классификации объектов – суммирование знаний на определенном этапе развития науки, выявление взаимосвязей между объектами, отражение эволюции и на основе этого объединение изучаемых объектов по определенным критериям в таксоны.

В основе любой геохимической классификации элементов лежит Периодическая система Д. И. Менделеева. Положение элемента в таблице указывает на его геохимические свойства, т. е. на способность мигрировать, рассеиваться или концентрироваться в определенных условиях ландшафта.

В настоящее время в геохимии известны следующие классификации химических элементов: В. М. Гольдшмидта, А. Е. Ферсмана, В. И. Вернадского, А. Н. Заварицкого, а в геохимии ландшафта А. И. Перельмана, Е. В. Склярова. Классификации А. Е. Ферсмана (рис. 10) и А. Н. Заварицкого основаны на поведении химических элементов в гипогенных условиях (магматических, метаморфических); В. М. Гольдшмидта и В. И. Вернадского отражают поведение элементов в гипо- и гипергенных условиях.

Согласно А. Н. Заварицкому, в соответствии с Периодической системой Д. И. Менделеева выделено 10 блоков, в которые входят близкие в геохимическом отношении химические элементы: благородные газы; горных пород (Na, Mg, Si, Al, Ca, Li, Be, Rb, Sr, Cs, Ba); магматических эманаций (B, F, Cl, S, P, O, C, N); группы железа (Fe, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni); редкие (Nb, Ta, Sc, Y, Mo, Hf, W); радиоактивные; металлических руд (Cu, Zn, Sn, Hg, Ag, Au, Ga, Cd, In, Pb); металлоидные и металлогенные (As, Sb, Bi, Te, Se); группы платины; тяжелые галоиды (Br, J).

По способности создавать определенные химические соединения в природе и концентрироваться в среде В. М. Гольдшмидт (1924) разделил элементы на пять групп: литофилы (оксифилы), халькофилы, сидерофилы, атмофилы, биофилы. *Литофилы* образуют кислородные соединения, их ионы имеют 8-электронную оболочку. К ним относятся всего 54 элемента (Si, Fe, Ti, Cl, Br, B, Al, Ca, Mg и др.). Для *халькофилов* характерно взаимодействие с серой и ее аналогами – селеном, теллуrom. Внешняя оболочка катионов имеет 18-электронную конфигурацию (Cu, Zn, Pb, Cd,

Fe, Co и др.). Природные соединения образуют сульфиды. *Сидерофилы* (Ni, Mo, Ni, Co, Os, Pd, Ir, Pt, Au Ta и др.) в расплавах соединяются с железом. Они представлены атомами, которые образуют переходные ионы с внешней оболочкой 9–17-электронной конфигурации. *Атмофилы* характерны для атмосферы, их атомы имеют электронную конфигурацию инертных газов (2- и 8-электронную). *Биофилы* (C, H, O, N, P, S, Cl, Na, Ca, Mg, Fe и др.) концентрируются в живых организмах с образованием различных соединений. Однако в классификации В. М. Гольдшмидта некоторые элементы сочетают в себе свойства сидерофилов и халькофилов (Co), халькофилов и литофилов (Fe).

В основу геохимической классификации В. И. Вернадский положил историю поведения химического элемента в земной коре. В соответствии с этим он все элементы разделил на шесть групп: 1) благородные газы He, Ne, Ar, Kr, Xe; 2) благородные металлы Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt; 3) циклические элементы H, Be, B, C, N, O, F, Na, Mg и др. (всего 44); 4) рассеянные Li, Sc, Ga, Br, Rb, Y, In, I, Cs; 5) сильно радиоактивные Po, Nt, Ra, Ac, Th, Pa, U; 6) редкие земли La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

Классификация элементов, составленная А. И. Перельманом, соответствует их поведению в условиях зоны гипергенеза. В классификации учитывалась интенсивность, контрастность, виды миграции элементов в различных геохимических обстановках, а также их свойства и кларки. Химические элементы разделены по форме миграции на две основные группы: воздушные и водные. Из активных воздушных мигрантов в основном состоят живое вещество, природные воды. Воздушные мигранты в значительной степени определяют pH и Eh природных вод. Пассивные воздушные мигранты не играют существенной роли в ландшафте. Водные мигранты делятся на анионогенные и катионогенные, поведение которых в ландшафте определяется свойствами самих элементов и геохимическими условиями среды (Eh и pH). Каждая выделенная группа представляет собой парагенную ассоциацию элементов, осаждающихся на геохимических барьерах. В пределах групп химические элементы расположены по убыванию кларка. При сходных химических свойствах чем выше кларк, тем больше геохимическая роль элемента. Особенности миграции отражены в приведенной ниже схеме:

ВОЗДУШНЫЕ МИГРАНТЫ

Активные (образуют химические соединения): **O, H, C, N, I**

Пассивные (не образуют химических соединений): Ar, He, Ne, Kr, Rn

ВОДНЫЕ МИГРАНТЫ

Катионогенные

Анионогенные

1. Очень подвижные ($K_x = n (10 - 100)$):

с постоянной валентностью:

Cl, Br;

с переменной валентностью:

S.

2. Подвижные с постоянной валентностью ($K_x = n (1 - 10)$):

Ca, Na, Mg, Sr, Ra

F, B.

3. Слабоподвижные с постоянной валентностью ($K_x = n (0,1 - 1)$):

K, Ba, Rb, Li, Be, Cs

Si, P;

с переменной валентностью:

Tl

Ge, Sn, Sb, As.

4. Подвижные и слабоподвижные в окислительной и восстановительной глеевой обстановках ($K_x = n (0,1 - 1)$) и инертные в восстановительной сероводородной обстановке ($K_x < 0, n$); осаждаются на сероводородном барьере:

хорошо мигрируют в кислых водах окислительной и восстановительной глеевой обстановок и осаждаются на щелочном барьере: **Zn, Cu, Ni, Pb, Cd;**

мигрируют в кислых и щелочных водах окислительной обстановки: Hg, Ag.

5. Подвижные и слабоподвижные в окислительной обстановке ($K_x = n \cdot 0,1 - 1$) и инертные в восстановительной (глеевой и сероводородной) обстановке; осаждаются на сероводородном и глеевых барьерах:

V, Mo, Se, U, Re.

6. Подвижные и слабоподвижные в восстановительной глеевой обстановке ($K_x = (0, n - n)$) и инертные в окислительной и восстановительной сероводородной среде. Осаждаются на кислородных и сероводородных барьерах:

Fe, Mn, Co.

7. Малоподвижные в большинстве обстановок ($K_x = n \cdot (0,1 - 0,01)$) и менее); слабая миграция с органическими комплексами:

частично мигрируют в частично мигрируют в сильнокислой среде: Al, Ti, Cr, щелочной среде: Zn, Nb, Ta, W, Ce, Nd, Y, La, Ga, Th, Sc, Sm, Hf, Te.

Gd, Dy, Tb, Fr, Tm, Ho, Eu, Lu

Yb, In, Bi;

8. Не мигрируют или почти не образуют химических соединений; характерно самородное состояние:

Os, Pd, Ru, Pt, **Au**, Rh, Ir.

Примечание: выделены элементы, для которых характерна биогенная аккумуляция.

Химические элементы с близкими ионными радиусами и зарядами, как правило, одинаково ведут себя при воздействии геохимических процессов. Для практических целей (Е. В. Складов и др., 2001) выделены четыре группы элементов:

1. Главные элементы – Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P; летучие компоненты – H₂O, CO₂, H₂S, SO₂.

2. Радиогенные изотопы – K-Ar, Ar-Ar, Rb-Sr, Sm-Nd, U-Pb-Th.

3. Стабильные основные изотопы – H, O, C, S – индикаторы процессов;

4. Элементы-примеси (содержание меньше 0,1%):

- крупноионные литофилы, наиболее подвижные в геологических системах (Cs, Rb, K, Ba, Sr);

- транзитные, слабо подвижные элементы (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn);
- благородные металлы (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au, Cu, Ni);
- высокозарядные и наименее подвижные элементы (Sc, Y, Th, U, Pb, Zr, Hf, Nb, Ta, редкоземельные элементы); редкоземельные элементы наиболее стабильны с четными номерами, их кларк более высокий, и они делятся на три группы: легкие (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu), промежуточные (Gd, Tb, Dy, Ho), тяжелые (Er, Tm, Yb, Lu).

ГЕОХИМИЯ МАГМАТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Основные сведения по геохимии магматических процессов дают изверженные породы, современный вулканизм или эксперименты при высокой температуре и давлении. Изверженные породы и их химический состав изучает петрография, что привело к возникновению самостоятельного направления – петрохимии. Термин «петрохимия» предложил А. Н. Заварицкий (1944). Таким образом, петрологи решают геохимические проблемы, а геохимики – петрохимические.

Исследователи Б. Г. Лутц, С. Брукс, Л. В. Таусон и др. показали незначительные петрохимические отличия магматических пород и существенные геохимические различия.

Магматические процессы приурочены к земной коре и части верхней мантии. При вулканических извержениях магма достигает земной поверхности, что позволяет получить представление о специфике магматического процесса.

Среди гипогенных процессов менее других изучен магматический, который охватывает земную кору и часть верхней мантии (А. И. Перельман, 1989). Не существует пока единой точки зрения на процессы зарождения и развития магмы и ее очагов, перемещения магмы к поверхности. В представлениях о происхождении основной магмы существует много точек зрения. Остановимся на двух из них:

- основная магма образуется из базальтового слоя и все разнообразие основных пород связано с ее дифференциацией;
- источником основной магмы служит верхняя мантия; всеми признаваемая неоднородность верхней мантии объясняет разницу в химическом составе основных магм, а глубина образования магмы (70 – 200 км) соответствует глубинам верхней мантии.

По А. Рингвуду (1982), составу верхней мантии отвечает смесь трех частей ультраосновных пород и одной щелочного базальта. Эту смесь ученый назвал пиролитом (пироксен-оливиновая порода), которая при подъеме к поверхности частично расплавляется, образуя базальтовую магму и остаточный нерасплавленный перидотит. Базальт представляет собой легкоплавкую фракцию мантии, которая поднимается вверх и является исходным материалом земной коры, большинства типов горных пород. Магма делится на толеитовую (известково-щелочную) и оливин-базальтовую (щелочную) и может последовательно трансформироваться в габброидную, диоритовую и гранитную магму. Термин «магма» используется для обозначения в природе подвижного вещества, в основном из жидкой фазы, имеющей состав

силикатного расплава. Бунзен предполагает существование двух первичных магм – гранитной и базальтовой, так как изверженные породы земного шара образовались из этих магм, что менее вероятно. Возможное образование магм различного состава может быть объяснено фракционной кристаллизацией базальтовой магмы, отделением остаточных магм различных типов и ассимиляцией материала разного состава, отделением летучих веществ. Очаги гранитоидного магматизма залегают на глубине 8–25 км, базальтового – 50–500 км.

Геохимия магматических процессов тесно связана с *температурой, давлением и концентрацией раствора*. При понижении температуры происходит выделение тепла и кристаллизация магмы. Температура магмы колеблется в пределах 900–1200 °С. Повышение давления приводит к уменьшению объема и повышению плотности магмы. Если повышается концентрация магмы, то происходит переход ее в твердую фазу, при понижении – сохраняется ионная жидкая фаза.

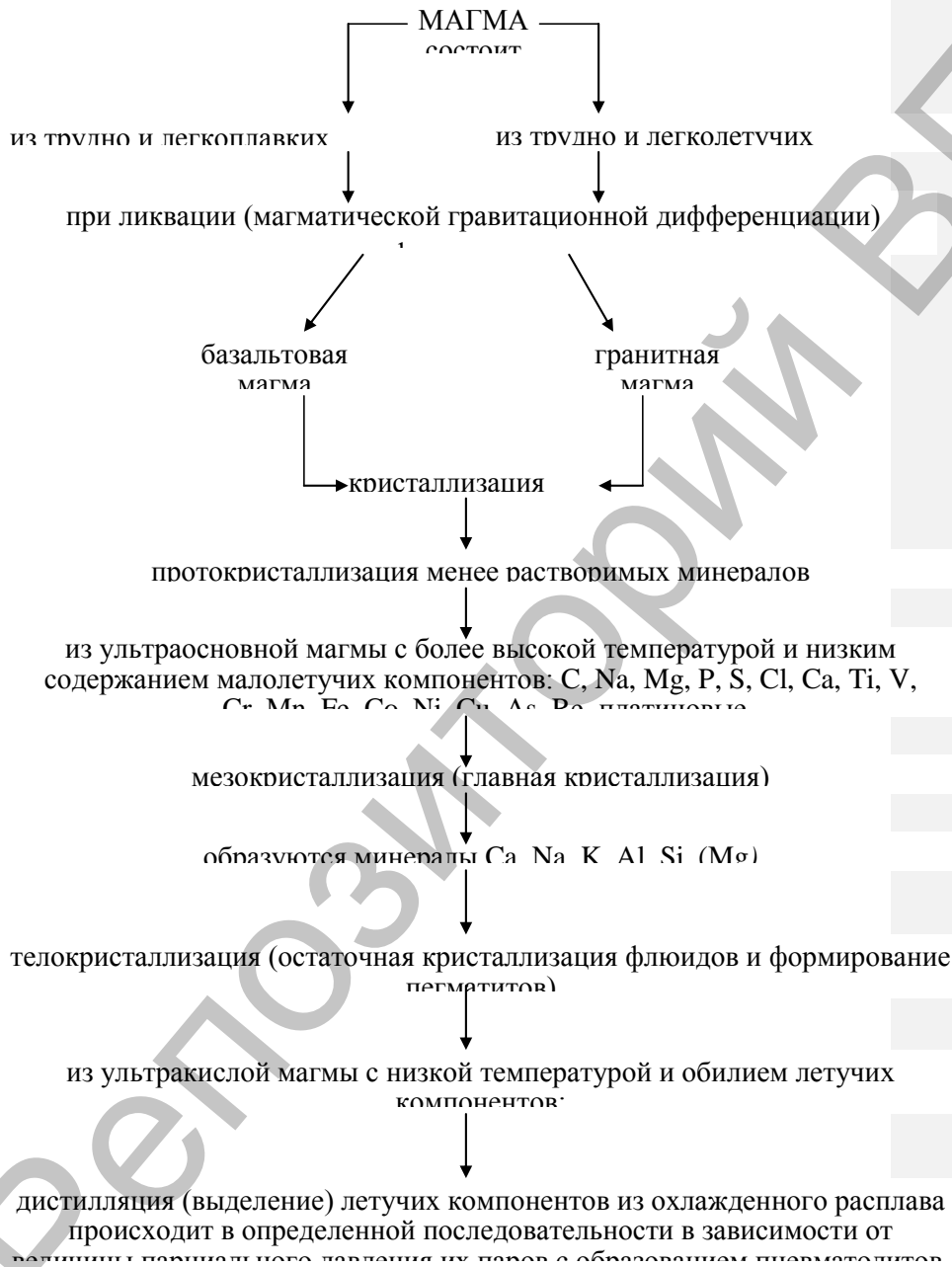
В магматических процессах А. Е. Ферсман (1938) выделил геофазы – отрезок времени в длительных геохимических процессах, характеризующийся более или менее определенным комплексом минералов и связанных с ними элементов. Выделяются следующие геофазы процессов при понижении температуры магмы:

- А – магматический, выше 900 °С;
- В–С – эпимагматический (800 °С) – пегматитовый (700 °С);
- Д–Е–F–G – пневматолититовый, 600 – 500 °С;
- Н–I–K – гидротермальный, 400–50 °С;
- L – гипергенный, ниже 50 °С.

Основы процесса дифференциации и кристаллизации магмы заложены трудами Г. Боуэна, В. М. Гольдшмидта, П. Ниггли, Р. Фогта и других ученых. Показано, что при кристаллизации расплава минералы выделяются в определенной последовательности.

В кристаллизационной стадии дифференциации магмы идет образование трех самостоятельных комплексов: *твердого остатка породы, остаточного расплава* и ряда погон – *дистиллятов*. Остаточный расплав превращается в *пегматитовый расплав*, а дистилляты – в *пневматолиты*, которые при охлаждении дают *горячие водные растворы* и их осадки – *гидротермалиты*. В кристаллизации магмы выделяют следующие последовательные этапы: протокристаллизацию, главную и остаточную кристаллизацию.

По обобщенным данным магматическую стадию процессов можно представить следующей схемой:



Протокристаллизация – образование наиболее ранних продуктов кристаллизации из расплава, флюида или раствора. Происходит образование темных и устойчивых минералов. По Г. Боуэну, кристаллизация расплава начинается с образования наиболее тугоплавких, богатых Mg и Fe (фемических) силикатов. Собственные минералы образуют в первую очередь элементы с четными номерами и малыми размерами ионных радиусов. Атомные массы большинства из них кратны четырем. Энергия кристаллических решеток этих минералов высокая, ионные радиусы малые. Этим требованиям согласно А. Е. Ферсману, отвечают следующие элементы (у выделенных элементов атомные массы кратны четырем: **Mg, Si, O, Ti, Fe, Cr, C, S, Ca, Ni, Pt, Ru, Os.**)

В период *главной кристаллизации (мезокристаллизации)* по мере падения температуры в породах увеличивается содержание Ca – Mg силикатов и алюмосиликатов Ca, Na, K. Выделяются распространенные минералы (плаггиоклазы, слюды, амфиболы, калиево- и натриевые полевые шпаты). В минералах возрастает роль одновалентных химических элементов (Na, K) и уменьшается роль двухвалентных (Mg, Ca, Fe). У одновалентных элементов ионные радиусы большие. Энергия кристаллических решеток низкая. Минералы с содержанием этих элементов неустойчивы в гипергенных условиях.

Остаточная кристаллизация (телокристаллизация) приводит к образованию кислых пород, обогащенных редкими элементами и летучими компонентами. Характерны четные химические элементы (O, Si) и резко возрастает роль нечетных (Al, K, Na), усложняется структура основных породообразующих минералов. При остывании продуктов остаточного расплава образуются крупнокристаллические породы, иногда сильноминерализованные, которые называют пегматитами. Наиболее широко распространены гранитные пегматиты с температурой кристаллизации 700–850 °С. В минерализованных пегматитах формируются крупные минералы в природе, например, сподумен длиной до 14 м, берилл весом до 18 т, кварц до 14 т, циркон до 6 кг.

Таким образом, последовательность кристаллизации зависит от термических и кристаллохимических свойств реагирующих веществ и их количественных отношений в расплаве. Химическая лаборатория природы представляет собой ряд медленных превращений атомов на пути к достижению максимального химического равновесия, за исключением

отдельных моментов этого процесса, и формирования устойчивых минеральных видов.

Свойства и состав магмы

Магма представляет собой гетерогенный силикатный расплав. Содержит около 5 % воды, в неизменных магматических породах редко превышает 1 %. При высоком давлении летучие компоненты находятся в подвижном состоянии. Как многокомпонентная система магма хорошо растворяет порообразующие оксиды редких элементов (Li_2O , Rb_2O , BeO , ZrO_2 , Ga_2O_3 , Nb_2O_5 и др.).

Чем больше компонентов в силикатном расплаве, тем ниже температура его остывания и меньшая вязкость, что ведет к повышению реакционной способности силикатного расплава и скорости диффузии компонентов реакции. Например, гранитный расплав застывает при температуре 1100–900 °С, однако при высоком давлении паров воды может находиться в жидком состоянии при температуре 700 °С.

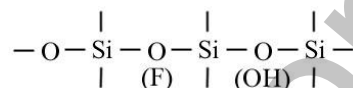
Исследование электропроводности силикатных расплавов показало, что она имеет ионную природу. Примером может служить распределение серы между металлом и шлаком в металлургической плавке.

Усилению электролитической диссоциации силикатов содействует высокая диэлектрическая постоянная расплавленной кремниевой кислоты. Среди элементов магмы встречается ионная и ковалентная связь, образуются комплексные ионы типа AlSiO_4^{1-} , $\text{AlSi}_3\text{O}_8^{1-}$. В расплавах присутствует O^{2-} и его концентрацией пользуются как индикатором щелочности расплава.

Магма характеризуется кислыми или основными свойствами. По убыванию основности (щелочности) катионы образуют ряд: $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li} > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Fe}^{2+}$. По В.В. Щербине (1964), анионы изополикремниевых кислот образуют ряд с повышающейся кислотностью: $\text{SiO}_4^{4-} < \text{Si}_2\text{O}_6^{4-} < \text{Si}_3\text{O}_8^{4-} < \text{Si}_4\text{O}_{10}^{4-}$. Чем крупнее анион при одном и том же заряде, тем легче он отрывается от катиона и сильнее у него кислотные свойства. Дальнейшее возрастание кислотных свойств происходит при переходе от силикатов к алюмосиликатам (AlSiO_4^- , $\text{AlSi}_6\text{O}_6^-$, $\text{AlSi}_3\text{O}_8^-$): $\text{Si} > \text{B} > \text{P} > \text{Al}$. Снижение основности оксидов повышает кислотность и подвижность силикатного расплава и приводит к расслоению его на две несмешивающиеся жидкости. Летучие компоненты повышают кислотность и подвижность силикатного расплава. В процессе

дифференциации происходит отжим жидкой фазы от породы, а при кристаллизации в расплаве увеличивается количество SiO_2 , летучих соединений и воды, уменьшается содержание оснований. На ранних стадиях выкристаллизовываются темноцветные минералы (пироксен, амфибол, биотит), позже – светлые полевые шпаты, кварц.

В кислом расплаве окислительно-восстановительный потенциал выше, чем в щелочном. Поэтому в кислой среде элементы стремятся восстановиться, а в щелочной – окислиться. Вязкость магмы вызывается следующими геохимическими особенностями. Ультраосновные и основные магмы менее вязкие, так как оксиды образуют форму, близкую к шарообразной. Кислые магмы вязкие, так как кремниевая кислота может быть представлена в них в виде тетраэдра (Si_2O_7), замкнутых колец (Si_3O_9 , Si_6O_{18}), цепи (SiO_3), ленты (Si_4O_{11}), т. е. длинных, с трудом поворачивающихся для полимеризации в расплаве молекул. Если на место атома кислорода становятся F, Cl, OH, то цепь укорачивается и легче идет образование кристаллической решетки:



Вязкость повышается в расплавах, обогащенных Al_2O_3 , частично Na_2O и понижается с увеличением содержания FeO , MnO , MgO , особенно летучих соединений (H_2O , CO_2 , HF , HCl , H_2S , B_2O_3 , WO_3). Подвижность ионов зависит от их положения в структуре силикатного расплава. Подвижны ионы с «дальней структурой» и меньшей энергией связи, поэтому щелочные металлы более подвижны. Освобожденные ионы щелочных металлов образуют свободные структурные группы R–OH, не связанные с основной структурой расплава. Для магмы характерны два типа массопереноса: *диффузия* и *конвекция*. Важное значение в массопереносе имеют газовые растворы – флюиды. Согласно Ф. А. Летникову (1985), основой всех эндогенных флюидных систем служат углерод и водород. В связи с этим он различает C-структуры и H-структуры.

Углеродные структуры встречаются в глубинных разломах и зонах с углеродной спецификацией флюидов. Вследствие эволюции этих систем образуются карбонатиты, кимберлиты, щелочные породы с высоким содержанием карбонатов, углеводородов и графита. С ними связаны месторождения алмазов, Ta, Nb, Zr, Tr.

Для *водородных структур* характерна H_2O в флюидах и меньшая глубина залегания магм. Образуются породы кислого и основного состава и рудные месторождения. В чистом виде такие структуры не существуют. Для летучих компонентов основных магм характерен CO_2 , для кислых – H_2O .

Магматические минералы при кристаллизации удерживают изоморфно много примесей. Поэтому их формулы сложные. Здесь изоморфны многие ионы, что невозможно было бы в гипергенных условиях. На примере магматических минералов установлены главные закономерности изоморфизма.

Массоперенос магмы может происходить путем «*эманационной дифференциации*» (концентрации), т. е. флотации пузырьков водяного пара, в котором разбавлены другие газы и летучие компоненты, включая рудные (Li, Be, Rb, Cs, Sn, Nb, Ta и др.). Косвенную информацию о магматических системах дает вулканизм. Факты указывают на существование сиботоксичных групп и кластеров, т.е. участков с упорядоченным строением. Магма состоит из обрывков полимерных цепей силикатных и алюмосиликатных анионов. Чем выше температура магмы, тем меньше этих групп. В деполимеризации ионов участвует H_2O и F. Газы понижают температуру ее плавления. В магме удерживаются углеводороды, битумы, преобладают сильные катионы (Na^+ , K^+ , Ca^+ , Mg^{2+}) над сильными анионами (Cl^- , F^- , OH^- , CO_3^{2-} , O^{2-}), что создает преобладающую слабощелочную среду. Геохимическая классификация магматических пород отсутствует. Рассмотрим особенности групп пород по содержанию SiO_2 в магматических условиях.

Свойства и состав магматических пород

Систематические единицы магматических пород в петрологии могут быть обоснованы с геохимических позиций с учетом представлений о радиусах и зарядах ионов на основе идей В. М. Гольдшмидта и А. Е. Ферсмана. Геохимическая классификация элементов была выполнена А. Е. Ферсманом для магматических и гидротермальных условий по их участию в процессах:

1) элементы кислых магм и пневматолитов – Si, Al, H, He, Li, K, Rb, Cs, Be, Ra, B, Ac, Hf, Th, Bi, Ta, Po, O, Mo, W, U, F, Ru, частично Ge, Sn, Pb, P, Zr, Nb;

2) сульфидных месторождений – Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, As, Sb, S, Se, Te, частично Au, Ge, Sn, Pb, Re;

3) средних магм: Na, Ca, Sr, Ba, C, Mn, Al, Si, P;

4) основных и ультраосновных магм: Mg, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Ru, Pd, Os, In, Pt.

А. И. Перельман (1989) приводит среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных пород по А. П. Виноградову (1962) и А. А. Беусу (1975): ультраосновные (дуниты и др.), основные (базальты и др.), средние (диориты и андезиты), кислые (граниты, гранодиориты и др.). Для Ru, Rh, Os, Ra, Ac, Po кларки неизвестны.

Ультраосновные породы, или гипербазиты (ультрамафиты, ультрабазиты). Генезис пород связан с верхней мантией. Потенциал кислорода низок в ультраосновных расплавах. Содержат углеводородные флюиды, обнаружены H_2 , недоокисленные формы Ti^{3+} , Cr^{2+} , C, что указывает на восстановительные условия. Магма и минералы из нее недонасыщены H_2O (оливин, пироксен), резко повышено содержание Mg – 25%, Cr – 0,2, Ni – 0,2, понижено Si – 19, низкое – Al – 0,45, Na – 0,57, K – 0,03, Ti – 0,03. В ультрабазитах преобладают Mg и Fe, в пикритах, кимберлитах и пироксенитах – Mg, Fe, Ca, повышено содержание щелочных металлов и других элементов (Na, K, Li, B, C, Rb, Sr, P, Ti, Zr, Nb, Cs, Ba, Ta, Pb, U, Th). С ультраосновными породами связаны месторождения хромита, платины, титаномагнетита, алмаза (в кимберлитовых трубках взрыва) (см. рис. 10).

Группы Периоды	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	—	—	—	—	—	—	—	—	1	2	—	—	—	—	—	—
2	—	—	3	3	3	3	3	3	3	3	—	—	—	—	—	—
3	—	—	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
5	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
7	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
9	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4

Рис. 10. Геохимическая классификация элементов (по А. Е. Ферсману):

1 – элементы кислых магм и пневматолитов, 2 – сульфидных месторождений, 3 – средних магм, 4 – основных и ультраосновных магм

Основные породы, или базиты (мафиты – базальты, габбро и др.). Происхождение основной магмы связывают с выплавлением из мантии. Для нее характерна концентрация Ni, Cr, Co, Mg, Mn, что близко по содержанию к ультраосновной магме. Специфичны Sc, Ca, V, Cu, Ti, Sb, F, P, Zn, Cd, мало встречается Be, Ta, U, Tl, Th, Cs, Cl, Rb, K, B. Однако основные геохимические типы базальтоидов отличаются по химическому составу, что видно из величины коэффициента (табл. 9).

Таблица 9

Геохимические типы базальтоидов (Л.В. Таусон)

Геохимические типы	Na	K	R b	Ba	Sr	Ni	Co	V	Cr	$K = \frac{Ba+Sr}{V+Cr}$
	%		г/г							
Толентовый	2,0	0,2	2	15	110	100	30	350	300	0,2
Андезитовый	2,7	1,3	30	270	385	18	24	125	55	2,8
Латитовый	2,7	2,5	70	1470	1220	40	22	185	70	10,5

При фракционной дифференциации основных магм соблюдается принцип «когерентности», т. е. сопряженное изменение содержания петрогенных и редких литофильных элементов – Y, Zr, Nb, La, Ce, Ba, Rb и др. (рис. 11).

Рис. 11. Химические элементы щелочных магм
(А. И. Перельман, 1989)

Условия формирования толеитовых базальтов различны. Наиболее восстановленные породы предположительно связаны с верхней мантией и наличием двухвалентного железа. Менее восстановленные базальты содержат фаялит и магнетит. Для более окисленных пород характерен магнетит. В составе основных пород преобладают вулканиты. Среди plutонических их аналогов известны анортозиты.

С дифференциацией основной магмы связано образование медно-никелевых, титано-магнетитовых и других месторождений. Кристаллизацию ультраосновных и основных пород А. Е. Ферсман назвал *протокристаллизацией*. Характерные ее элементы имеют четные порядковые номера и валентности, малые радиусы ионов (рис. 12).

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	I	II	III	IV	V	VI	VII	0		
1	H															He		
2	Li	Be	B									C	N	O	F	Ne		
3	Na	Mg	Al									Si	P	S	Cl	Ar		
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	TR	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U												

Рис. 12. Характерные элементы протокристаллизации (1) и гранитных магм (2) (А. И. Перельман)

Протокристаллизацию А. Е. Ферсман связывал с кристаллизацией ультраосновных и основных пород. Для минералов протокристаллизации характерны разнообразные химические элементы примеси, накопление которых обусловлено законами изоморфизма. В складчатых областях породы протокристаллизации представлены узкими и длинными реликтовыми «офиолитовыми поясами» – комплексом эффузивных и интрузивных пород широкого диапазона по составу в типичных проявлениях магматизма геосинклинальной стадии развития складчатых областей. Они встречаются в тихоокеанском поясе (Калифорнии, Японии, Австралии); Альпийском (Италии, Суматре); на Урале, распространены в

зонах спрединга срединно-океанических структур Атлантического и Индийского океанов.

По законам изоморфизма минералы ультраосновных (оливин, пироксен) и основных (оливин, пироксен, основной плагиоклаз) пород обладают наибольшей изоморфной емкостью с разнообразными примесями элементов.

Средние породы или *мезиты*, содержат 53–64 % SiO_2 . Представлены ассоциацией роговой обманки (частично биотита), средних плагиоклазов, образующих диориты и сочетания роговой обманки, пироксена, калиевого полевого шпата в составе сиенита. Они занимают небольшой объем от общего объема магмы.

Содержание Al_2O_3 в диоритах около 16–17 %, $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ – 9–10, Mg – 4,5–6,0, CaO – 8–8,5, $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ до 5 %.

Химический состав сиенитов: SiO_2 – 52–65 %, Al_2O_3 – 12–18, содержание щелочей относительно повышенное: $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ – 10–15, $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ – 4–5, CaO – 2–4, MgO – 1–2 % (см. рис. 10).

Кислые породы, или *ацидиты* (*граниты, гранитоиды и др.*), с содержанием SiO_2 более 64 %. Гранитоиды относятся к полигенетическим породам. Магма кислых пород формируется за счет «былых биосфер» (В. И. Вернадский), дифференциации основных или средних магм, путем «гранитизации» (Д. С. Коржинский). По Ф. А. Летникову, трансмагматические растворы гранитизируют гнейсы.

Однако, как бы ни образовывались кислые породы, к какому геохимическому типу ни относились, они имеют ряд общих геохимических черт. В отличие от пород протокристаллизации в кислых породах накапливаются нечетные элементы, ионы с валентностью I и III (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Cl^- , F^- , Al^{3+} и др.). Характерны большие радиусы ионов, низкие энергии решеток минералов. Минералы гранитоидов имеют низкую изоморфную емкость, содержат меньше примесей, чем минералы основных пород.

Согласно В. В. Ляховичу, носителями и концентраторами большинства редких и рудных элементов в гранитоидах являются биотит, кислые плагиоклазы. Биотит помогает выяснить генезис гранитоидов. В них редкие элементы изоморфно входят в решетки главных минералов и образуют включения собственных минералов (U, Th, Tr, Zn, Ti, Fe, Sn и др.). Олово в биотите может изоморфно замещать Fe, Ti. Во многих гранитоидах повышено содержание рудных элементов, поэтому они

получили название редкометалльных, оловоносных, вольфрамоносных и т. д. Граниты местами обогащаются Pb, Ni, Co, V, Zn, F, Se, Cr, Ti, Zr, Y, Yb, Sn, Mo, Ga, Li, Rb, Cs (см. рис. 10).

Л. В. Таусон при оценке потенциальной рудоносности гранитоидов основное значение придает особенностям эманационной дифференциации элементов.

Щелочные породы имеют высокое содержание $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, а по содержанию SiO_2 могут быть от кислых до ультраосновных (с преобладанием SiO_2 53–64 %).

Породы агпайтового ряда образуются, если $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ больше или равно Al_2O_3 , если меньше Al_2O_3 , – миаскитового с невысоким содержанием химических элементов. По Л. Н. Когарко, с появлением щелочного магматизма на границе архея – протерозоя связывают резкую смену геодинамического режима Земли. Происходит субдукция окисленной океанической коры, содержащей повышенные концентрации летучих компонентов. Появление окисленной флюидной фазы способствует началу крупномасштабных метасоматических процессов и генезису щелочных магм, обогащенных рудными литофильными элементами.

Все вулcano-магматические образования Беларуси позднего девона принадлежат к щелочному ряду. Преобладающими являются породы калиевой серии. Геохимические особенности этих образований позволяют их идентифицировать как континентальную рифтогенную вулcano-магматическую формацию (Н.В. Веретенников и др.).

Крупнейший в мире щелочной массив находится в Хибинах, меньшие его площади встречаются на Урале, в Восточной Сибири, Гренландии, Южной и Восточной Африке и других регионах.

В щелочной магме содержание Na и K достигает 15 %, в базальтах 5–7 %. Количество SiO_2 понижено, могут отсутствовать кварц, полевые шпаты, основные породы нефелинового ряда. По содержанию SiO_2 одни щелочные породы относятся к ультраосновным, другие – к основным и средним. В них могут концентрироваться Li, Rb, Cs, Ca, Sr, Ti, Zr, Hf, Th, Nb, Ta, U, Ga, Tl, P, F, Cl (см. рис. 11).

В некоторых видах щелочной магмы господствует окислительная или восстановительная обстановка. Амфотерные элементы образуют комплексные анионы с большим радиусом и пониженной энергией кристаллической решетки, поэтому кристаллизация начинается с

бесцветных минералов и заканчивается цветными, что противоположно порядку кристаллизации других магм. В щелочных магмах высокая концентрация летучих F, Cl, CO₂, S, P и др., а также большое разнообразие минералов (в Ловозерском массиве около 300). Главные минералы – нефелин, пироксен, апатит, полевые шпаты – содержат изоморфные редкие элементы (Sr, РЗЭ, Rb, Cs, Ga, Nb, Ta). Щелочные породы относятся к полигенетическим.

Со щелочными породами генетически связаны карбонатиты – карбонатные породы состоящие из кальцита, доломита и анкерита. Иногда они занимают жерла древних вулканов. Такой расплав формируется при насыщении его CO₂ и щелочами (А. И. Перельман, 1989).

Карбонатиты характерны для зон глубинных разломов платформ и щитов, рифтовых зон Восточной Африки. Полагают, что химические элементы мигрировали в щелочных растворах из мантии с глубины 100–150 км. В этих условиях возникали ионные комплексы *Nb, Ta, Zr, U, Ce, Ti*. В карбонатитах и их производных установлено свыше 70 минералов. Генезис карбонатитовой магмы дискуссионный: восстановительные флюиды из верхней мантии окислялись на небольших глубинах (CO → CO₂; H₂ → H₂O) (Ф. А. Летников); это продукт дифференциации кимберлитовой магмы (С. М. Кравченко, И. Т. Расс); вместе с магматическими существуют и гидротермальные карбонатиты.

Процессы магматического минералообразования

В ходе кристаллизации магмы выделяют ряд процессов, которые приводят к формированию минеральных видов. Ниже рассмотрим эти процессы.

Кристаллизационная дифференциация – неоднократное отделение все более поздних и более кислых продуктов от более ранних основных и ультраосновных.. Геохимические данные остаются неизменными даже в расплаве и свидетельствуют об их родственном образовании, что подтверждают изотопные отношения некоторых элементов.

Гравитационная дифференциация – процесс расслоения неоднородного магматического расплава под влиянием гравитации, определяется по вязкости магмы. При прочих равных условиях минералы гравитационной дифференциации более характерны для ультраосновных, основных и средних щелочных магм.

Ликвационная дифференциация – разжижение, разделение единого расплава на две несмешивающиеся жидкости в результате неоднородности охлаждения и гравитации. Например, разделение сульфидного и силикатного расплава. Из-за разности их свойств дальнейшая дифференциация может вызвать явление гравитационной дифференциации. Сульфиды как тяжелые минералы могут осаждаться и формировать рудную залежь.

Ассимиляция и контаминация. При внедрении магмы во вмещающие породы происходит поглощение и растворение обломков этих пород в магматическом расплаве, т. е. *ассимиляция*. Если ассимилировано большое количество породы, заметно отличающейся по химическому составу от расплава, происходит его «загрязнение», т. е. *контаминация*. Например, ассимиляция магмой известняков, но контаминация магмы известняками. Эти явления впоследствии при кристаллизации расплава будут сказываться на составе минералов, характере парагенной ассоциации химических элементов. Например, известняки будут формировать не кислый плагиоклаз, а основной.

Десиликация – внедрение расплава, богатого кремнеземом, в породы, бедные кремнеземом (известняки, ультраосновные породы), и извлечение SiO_2 из расплава за счет связывания его Mg, Ca, Fe вмещающих пород. Это обедняет расплав SiO_2 , в избытке появляется Al_2O_3 , который выделяется с образованием корунда. Высвобождающийся кремнезем выпадает, образуя опал и халцедон.

Автометаморфизм (самоизменение, самопревращение) – группа процессов, происходящих при застывании магмы. Воздействие на продукты магматической кристаллизации более поздних (остаточных) порций расплава той же магмы или обособившихся из этой магмы летучих компонентов, гидротермальных растворов. Выделяют собственно магматическую ($T > 600\text{ }^\circ\text{C}$), пневматолитическую ($T = 600\text{--}375\text{ }^\circ\text{C}$) и гидротермальную ($T < 375\text{ }^\circ\text{C}$) стадии. Сюда входят серпентинизация перидотитов, альбитизация спилитов, грейзенизация аляскитов, пропилитизация вулканических пород основного и среднего состава.

Таким образом, геохимические процессы и термодинамический геохимический барьер, которые сопровождают магматическое минералообразование, участвуют в формировании промышленно важных минеральных месторождений:

- месторождения, связанные с ультраосновными породами – алмазы в кимберлитах и перидотитах; хромиты в дунитах; платина и платиноиды в хромитоносных дунитах;

- месторождения, связанные с основными породами – ильменит–титаномагнетит; Cu – Ni – сульфидные ликвидационно-магматические; платина и палладий;

- месторождения, связанные со щелочными, ультраосновными, щелочными породами и карбонатитами, – апатит; комплексные (магнетит, слюда-флагопит); апатит, а также минерализация на Tr, Nb, Ta, Zr, Ti, U в карбонатитах;

- месторождения отдельных строительных и облицовочных материалов (туф, лабрадориты и др.).

Геохимия постмагматического процесса

Постмагматический (послемагматический) процесс – образование этапов и геофаз, следующих после кристаллизации самого расплава и часто от него пространственно и хронологически обособленные (поствулканический). Более детально рассмотрим вулканические возгоны, пегматитовый, пневматолитово-гидротермальный, контактно-метасоматический и гидротермальный процессы.

Перенос химических элементов и их отложение в виде минералов может идти по двум направлениям: *отложения минералов при кристаллизации и в результате химических реакций.*

При кристаллизации происходит выделение из раствора галита, гипса, барита, флюорита. Второй путь, который преобладает, – осаждение в результате химических реакций.

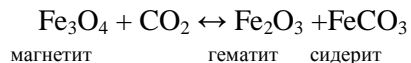
Рассмотрим более детально второй путь осаждения минералов. Химические реакции могут быть обменными и более сложными, если удаляются и выделяются продукты реакции (CO_2 и др.).

Критериями, позволяющими определить формы переноса, служат:

1. **Химический** состав минералов наблюдаемой парагенетической ассоциации.
2. Характер и интенсивность изменения вмещающих пород.
3. Состав газово-жидких включений в минералах рассматриваемого генезиса.
4. Физико-химические свойства соединений, в форме которого возможен перенос рассматриваемого элемента. Они должны соответствовать реальности нахождения именно такого соединения в физико-химических условиях рудообразования.

Рассмотрим примеры указанных четырех вариантов.

Реализация первого варианта может осуществляться, если вместо очень устойчивого магнетита наблюдается парагенезис сидерита с гематитом. Это явление объясняется очень высоким парциальным давлением CO_2 , которое обуславливает реакцию:



По второму варианту изменение вмещающих пород состоит в следующем. Происходят важные процессы преобразования минералов, связанные со сменой щелочного или кислотного характера среды на окислительные условия. Например, серицитизация или карбонатизация пород в результате воздействия щелочных растворов; каолинитизация, порфиритизация, реже алунитизация пород при участии кислых растворов. Высокое содержание в растворах CO_2 вызывает образование кальцита или доломита. Содержащийся в растворе H_2S приводит к осветлению пород, разрушению темноокрашенных железистых минералов с выносом железа в виде пирита. Ионы фтора вызывают фторитизацию породы или образование фторсодержащих слюд. При более высоких температурах растворы с фтором образуют топаз. Если растворы натриевые, то происходит альбитизация породы, а при понижении температуры – цеолитизация. Калиевые растворы приводят к серицитизации или одуляризации породы.

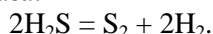
По третьему варианту состав газовой-жидких включений в минералах служит достоверным признаком для выяснения состава рудоотлагающего раствора. В процессе роста кристалла важно использовать первичные включения, которые соответствуют первоначальному раствору. Вторичные используются для заполнения трещин в кристалле, так появляется во включениях горного хрусталя минерал-узник галит.

По четвертому варианту рассмотрим реальные соединения, существование которых ограничено составом рудообразующего раствора и типом замещения вмещающих пород:

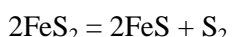
- щелочные элементы переносятся в расплавах и растворах в виде элементарных ионов K^+ , Na^+ , Ba^{2+} и т.д. При высоких температурах может происходить возгон галогенидов NaCl , KCl и др.;
- галогениды могут переноситься в виде элементарных анионов (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) в растворах. Однако фтор со щелочноземельными элементами Pb^{2+} , Cd^{2+} образует труднорастворимые соединения, как CaF_2 в составе

зубной эмали. Фтор является сильным комплексообразователем по сравнению с его аналогами: $K_2[SiF_6]$, $Na_2[SiF_6]$;

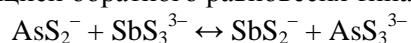
• сера транспортируется в виде газообразного H_2S или его водных растворов в форме HS^- , S^{2-} при щелочной реакции, в эндогенных процессах – в виде молекулы газа:



Свободная сера может образовываться при термической диссоциации сульфидов железа, меди:



В гидротермальных растворах сера может мигрировать дополнительно в виде сульфоанионной формы: AsS_2^- , $Sb_2S_4^{2-}$, SnS_3^{2-} , AuS_3^{3-} . Щелочные соли этих элементов хорошо растворимы, а строение и состав самих анионов зависит от pH, концентрации HS^- и S^{2-} . Между собой они связаны реакцией обратного равновесия типа:

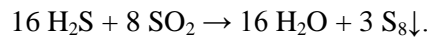
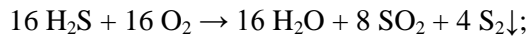


В зоне окисления ион серы переносится в форме SO_4^{2-} , и при высоких температурах эта форма иона устойчива.

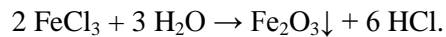
Многие халькофильные элементы (Cu, Sn, As и др.) и переходные с достроенными электронными оболочками (Ti, V, Cr, Zr, Tr, U и др.) с высокой валентностью при средних ионных радиусах создают форму переноса в виде комплексных соединений: $[Fe^{3+}(C_2O_4)_3]^{3-}$, $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$, $[Si(W_3O_{10})_4]^{4-}$, $[Sn(F, OH)_6]^{2-}$. Они образуют минералы, которые могут отлагаться при изменении температуры. На осаждение комплексных ионов влияет гидролиз, отложение карбонатов, окислительно-восстановительные условия.

Вулканические возгоны

Генетический тип минеральных видов при вулканических возгонах (экспаляциях) связан с деятельностью летучих компонентов, отделившихся от магмы и покинувших место ее кристаллизации. Это происходит в местах тектонических трещин и областях активного вулканизма, когда магматический очаг связан через трещины с земной поверхностью. Летучими компонентами вулканических возгонов являются H_2O , HCl , NH_4Cl , H_3BO_3 , H_2S , CO_2 , P_2O_5 и др. При выходе на поверхность они частично оседают на стенках трещин жерл в виде возгонов (экспаляций), образуют конусы и трубы. Главную функцию здесь выполняет процесс окисления:



Происходит взаимодействие паров хлорного железа с водой:



Аналогично образуются NaCl, KCl, NH₄Cl, H₃BO₄, ряд сульфатов, сульфидов, квасцы, алуниты. Отложения минералов представлены в виде корок, налетов, друз, натек. С современным вулканизмом связано образование залежей серного колчедана, железных руд, ртутно-сурьмяных и металлоносных осадков в подводных рифтах. Формирование многих рудных месторождений некоторые авторы объясняют палеовулканизмом. В осаждении руд участвует термодинамический кислородный (на суше) и щелочной (на дне океанов) геохимические процессы.

Пегматитовый процесс

При раскристаллизации магмы часть легколетучих компонентов не имеет возможности уйти из расплава и постепенно отжимается в незакристаллизовавшуюся часть расплава и насыщает его обычно в конце процесса. Такой расплав, перенасыщенный летучими компонентами, называется *остаточным*, а сам процесс – *пегматитовым*. Кристаллизация такого расплава протекает иначе.

Геохимические исследования пегматитов были начаты А. Е. Ферсманом (1942). Пегматитовый процесс он разделил на пять этапов и одиннадцать геофаз. Завершающее место этого процесса показано в общем процессе эволюции магматизма:

- *B* (800–700 °С) – в контактной зоне с породой удерживает графит или магнетит;
- *C* (700–600 °С) – пегматитовая зона с проращением кварца и полевого шпата;
- *D–E* (600–500 °С) – образование породы с пегматитовыми жилами, удерживает шерл, мусковит, берилл;
- *F–G* (500–400 °С) – флюидно-гидротермальные условия, образующие пневматолитовые минералы – зеленые слюды, альбит, литиевые соединения и др.
- *H–I–K–L* (400– 50 °С) – гидротермальные процессы с образованием зеленых слюд (жильбертит, кукеит), сульфидов, карбонатов, цеолитов.

В пегматитах химические элементы распределены контрастно с перемешиванием легких и тяжелых. Ведущие элементы пегматитов: H, Li,

Be, O, Si, Al, Na, K, Rb, Cs, Tr; главные: B, F, Sc, P, Sn; запрещенные: Ne, Co, Ni, As, Se, Br, Kr, Ru, Rh, Pd, In, Os, Ir, Pt, Hg, Xe. Другие элементы относятся к случайным. Таким образом, пегматиты обогащены редкими, преимущественно литофильными и летучими компонентами. Преобладают элементы нечетных порядковых номеров с нечетной валентностью, особенно одно- и трехвалентные.

Наиболее распространены гранитные пегматиты как источники Ta, Li, Cs, оптического флюорита, ювелирных камней, полевого шпата, слюды, пьезокварца и другого ценного сырья. Пегматиты щелочной магмы содержат руды Nb и TR. Менее распространены пегматиты основных и ультраосновных пород. Все они формируются на глубинах от 2 до 15 км и более.

Элементы гранитных пегматитов, как правило, образуют ионы, аналогичные природным газам и представляют собой системы низкого энергетического уровня с малыми величинами энергии решеток минералов.

Пегматиты более характерны для докембрийских гранитов, их меньше – в палеозойских и мезозойских. Известны их образования как на щитах, так и в складчатых поясах.

Главные особенности пегматитового процесса в минералообразовании, показанные на рис. 13, рассмотрим более подробно.

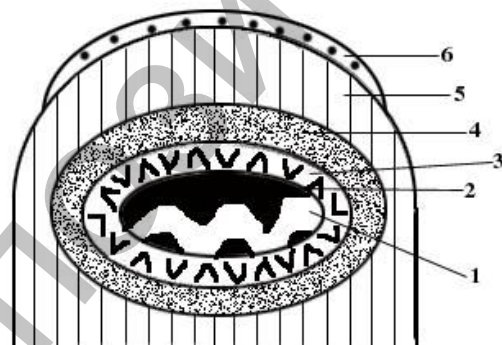


Рис. 13. Зональность замкнутого пегматитового тела (И. Т. Бакуменко и др., 2001):

1 – занорыш; 2 – кварцевое ядро; 3 – блоковая (полевошпатовая) зона; 4 – пегматоидная зона; 5 – графическая зона; 6 – аплитовая зона.

5. Расплав с обилием летучих компонентов менее вязкий и снижает температуру кристаллизации. Состав расплава становится *эвтектическим* (*котектическим*), когда идет совместная кристаллизация двух или более минералов из гранитного остаточного расплава, например, полевой шпат и кварц (при обычной кристаллизации полевой шпат образуется раньше кварца). Это приводит к образованию закономерных [«графических» (письменных)] сростаний минералов, которые первоначально получили название *пегматит* (см. рис. 13).

6. По мере снижения температуры эвтектическая кристаллизация «графических» агрегатов сменяется образованием крупных индивидов полевого шпата и кварца. Эти агрегаты называются *пегматоидными*.

7. Дальнейшее остывание остаточного расплава приводит к смене пегматоидной кристаллизации на образование блоковых агрегатов, иногда по несколько тонн весом, либо с образованием чисто полевошпатовой зоны. Кристаллы другого минерала вытесняются.

8. После исчерпания материала для кристаллизации блокового полевого шпата остающийся в избытке кварц завершает кристаллизацию, образуя кварцевое ядро с участием постмагматического процесса. Если этот процесс протекает в замкнутой полости внутри гранита, то в пегматитовом теле возникает зональность (см. рис. 13). Если же остаточный расплав переместился по тектоническому нарушению во вмещающие гранитный массив породы, то может возникнуть жильное тело пегматита с той же зональностью и дополнительным формированием внешней зоны – *аплитовой*. Она обычно сложена мелкозернистым кварц-полевошпатовым агрегатом, который кристаллизуется вдоль стенок трещины с более низкой температурой. В жильных телах «кварцевое ядро» называют *кварцевой осью жилы*.

9. К зоне кварцевого ядра (кварцевой оси) бывают приурочены полости (занорыши), стенки которых усажены кристаллами дымчатого кварца, топаза, берилла, турмалина.

10. Летучие компоненты удерживаются в остаточном расплаве наиболее долго и принимают участие в формировании слюды (мусковита), топаза, турмалина, флюорита, апатита.

11. Постмагматические растворы могут взаимодействовать с минералами, образовавшимися на предшествующих этапах, выщелачивать, изменять их, вызывая метасоматические замещения, и усложнять состав пегматитового тела [образование слюды, берилла, сподумена (Li), танталит-колумбита (Ta – Nb), касситерита (Sn)].

12. Пегматиты как продукт кристаллизации остаточного расплава могут реже образовываться при кристаллизации любых пород: габбро-пегматитов, дунит-пегматитов, сиенит-пегматитов, пегматитов нефелиновых сиенитов.

13. Образование пегматитов происходит на разных, но небольших глубинах: 1,5 – 3,5 км – камерные (хрусталеносные и флюоритоносные); 3,5 – 7 – редкометалльные; 7 – 11 – мусковитовые; более 11 км – редкометалльные и керамические.

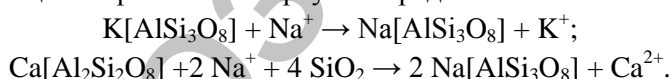
14. С гранитными пегматитами связаны промышленные месторождения Li, Be, Nb, Ta, Sn, U, Th, Cs, Rb, редких земель (TR), слюд и керамического сырья. Пегматиты нефелиновых сиенитов и сиенит-пегматиты концентрируют Zr, Hf, U, Th, Nb, Ta, TR, Ti. Пегматитовые занорьши дают драгоценные камни: берилл, турмалин, топаз, хризоберилл, а также пьезокварц, оптический флюорит и турмалин.

Пневматолитово-гидротермальные процессы

Магматогенные, постмагматические, метасоматические процессы протекают путем замещения одних минералов другими после кристаллизации магматического расплава и образования твердых магматических пород. Среди них имеют значение только два процесса: альбитизация и грейзенизация.

Альбитизация – процесс образования метасоматических апогранитов [от греч. «апо» – (далеко от)] в результате постмагматического изменения (альбитизация) гранитов, гранитоидов под воздействием высокотемпературных щелочных растворов с летучими компонентами, отщепившимися при кристаллизации этих гранитоидов. Привносится большое количество Na, который вытесняет K из его соединений. Альбитизирующие растворы, насыщенные летучими компонентами, устремляются в верхнюю часть массива области пониженного давления.

Альбитизация затрагивает в первую очередь калишпат и плагиоклаз:



Биотит замещается мусковитом или хлоритом, Са связывается с F из раствора и образуется флюорит. Получается осветленная порода (альба), состоящая из альбита и кварца. Альбитизация сопровождается уменьшением зернистости породы. Кроме Na альбитизирующие растворы несут с собой Li, Rb, Be, Nb, Ta, Zr, Hf, Tr, которые накапливаются в апогранитах и дают крупные промышленные месторождения, а также пироксид (NaCaNb₂O₆F), циркон Zr[SiO₄], гадолинит Y₂FeBe₂{O[SiO₄]}. Калий уходит за пределы с раствором во вмещающие породы, где увеличивается количество слюды. Часть его накапливается в растворе по мере связывания Na в виде альбита, а также может образовываться

амазонит – калишпат с высоким содержанием Rb (до 1,89 % Rb₂O) зеленого цвета.

Грейзенизация (от слова «грей» – серый) приводит к образованию метасоматических постмагматических пород при воздействии пневматолитово-гидротермальных растворов, отделившихся при кристаллизации гранитной магмы, на алюмосиликатные породы. В первую очередь образуются гранитоиды при температуре 600–375 °С и кислой реакции среды.

Нередко грейзены накладываются на апограниты и общую последовательность рассмотренных магмогенных процессов можно выразить так: кристаллизация гранитов → пегматиты → апограниты → грейзены → гидротермальный процесс. Эта последовательность отвечает общему снижению температуры.

Отличие грейзенизации от альбитизации состоит в следующем:

- часть реакции может идти под воздействием газообразных летучих компонентов (HF, HCl, B₂O₃), которые образуют сильноокислую среду, что приводит к растворению и выносу кварца: $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} \rightarrow \text{SiF}_4\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$;

- грейзенизация протекает при высокой активности калия, поэтому возникает иная ассоциация минералов (калишпат замещается мусковитом, топазом с возрастанием SiO₂).

- самым чувствительным минералом гранита является биотит, который как и полевые шпаты, замещается мусковитом. Гранит превращается в кварцево-мусковитовый агрегат, содержащий минералы с летучими компонентами: с F – топаз, флюорит, мусковит; с B – турмалин; с летучими привносятся Sn, W, Be, Mo, Bi, Ta, Nb и образуются их минералы;

- при грейзенизации иногда возникают *штокверки* – сплетение кварцевых жил (бывшие трещины, по которым двигались растворы), в них образуются минералы грейзенов – топаз, берилл, флюорит, турмалин и др.);

- грейзенизация связана с тектоническими явлениями. Грейзен образуется в куполовидных выступах гранитных интрузивов за счет гранитов из жильных дериватов, кислых эффузивов и осадочно-метаморфических пород под воздействием постмагматических растворов. В породе увеличивается количество Si, Fe, Mg, Mn, привносятся Li, F, H₂O, Sn, W, Mo, Bi, As.

Контактно-метасоматические процессы

При внедрении магмы вмещающие породы испытывают прогрев, и при различии их химизма, по законам термодинамики между ними происходит обмен компонентами путем метасоматоза, т. е. реакции замещения на контакте двух сред. При анализе рудоносных формаций важное значение придается геохимическим барьерам.

Метасоматоз. Он характерен Д. С. Коржинским и его ученики (В. А. Жариков, Л. Л. Перчук и др.). Физическую сущность метасоматоза изучал Г. Л. Поспелов. Он разработал понятие «функциональные микросистемы метасоматоза», обосновал их микрозональность. Е. В. Плющев подчеркивал значение кларков и кларков концентрации для характеристики гидротермалитов.

При метасоматозе реакция носит обменный характер, порода находится в твердом состоянии, ее объем не изменяется. Например, при образовании турмалиновых грейзенов в Казахстане в породе Na, K, Si, H₂O метасоматически замещались Mg, B, Fe, Al, O, OH, F, Cl.

Различают метасоматоз по *месту образования* (гипергенный, гидротермальный) и по *механизму миграции* (инфильтрационный и диффузный).

Гидротермальный метасоматоз протекает при температуре 40–500 °С. Он часто предваряет рудообразование. Основную роль выполняет инфильтрационный метасоматоз, захватывая толщу до 8 км. Диффузный метасоматоз действует обычно в пределах нескольких метров, чаще эти виды метасоматоза совмещаются. Реакция метасоматоза экзотермическая и сопровождается связыванием воды в силикатах (хлоритизация, серицитизация, каолинитизация). На метасоматоз влияет реакция среды, поэтому выделяют *кислотное выщелачивание* и *щелочной метасоматоз*. Гидротермально измененные породы называют *гидротермалитами*.

Кислые растворы формируются в гидротермах при средних температурах с содержанием HCl, HF, H₂S, CO₂ и других кислотных компонентов. С ними связаны *грейзенизация*, *березитизация*, *пропилитизация*.

Для высоких и низких температур характерна щелочная среда, которая вызывает *альбитизацию*, *нефелинизацию*, *магнезиальный метасоматоз*. Эти процессы протекают в средних и основных породах.

Метасоматоз образует вертикальную зональность с резким контактом между зонами. Отдельные метасоматиты («зональная колонка»)

объединяются в метасоматическую фацию. Совокупность фаций по вертикали создает метасоматическую формацию.

Теорию метасоматической зональности разработал В. А. Жариков. Главные особенности инфильтрационного и диффузного метасоматоза сводятся к следующему:

- при просачивании растворов произвольного, но постоянного состава через породы произвольного, но однородного состава в результате изотермического метасоматоза образуется колонка резко граничных зон качественно различного минерального состава;

- в пределах инфильтрационных метасоматических зон состав породы и растворов остается постоянным, на границах зон происходят скачкообразное изменение состава породы и раствора. В зоне действия диффузии состав раствора, породы и минералов изменяется непрерывно;

- процессы замещения в инфильтрационных колонках выражаются в изменении качественного минерального состава на границе зон и количественных соотношений минералов в пределах зон;

- по мере просачивания растворов инфильтрационно-метасоматические колонки испытывают равномерное разрастание. Общая скорость разрастания диффузных колонок замедляется, разрастание отдельных зон может происходить равномерно или прогрессивно вплоть до изменения строения колонки;

- возникновение метасоматической зональности вызвано дифференцированной подвижностью компонентов. Увеличение интенсивности метасоматического процесса выражается в изменении режима компонентов при переходе их из инертного в подвижное состояние, что сопровождается уменьшением числа минералов и приводит к возникновению зональности. Дополнительная зональность возникает в случаях, когда при переходе от одной зоны колонки к другой возможна не одна реакция раствора с породой. Строение колонок сложное.

Фенитизация (название происходит от местности Фен в Скандинавии, где этот процесс был изучен) – это метасоматическое изменение гранитов, гнейсов, песчаников и других горных пород «гранитоидного» состава в экзоконтактовых зонах интрузий щелочных пород. Иногда наблюдается в зонах тектонических нарушений, контролирующих размещение массивов щелочных пород.

Изменение горных пород при фенитизации выражается в замещении кварца, плагиоклаза и слюдистых минералов исходных пород альбитом, калинатровым полевым шпатом, нефелином, щелочными пироксеном и амфиболами. Процесс может сопровождаться анатексисом измененных пород в контактах с интрузивными породами.

При внедрении щелочной магмы в силикатные и алюмосиликатные породы (гнейсы, граниты, песчаники и др.) происходит вынос из кристаллизующегося расплава большого количества щелочей (K_2O , Na_2O), которые активно воздействуют на вмещающие породы, изменяя их особенно при резко различном составе. В результате вокруг массива щелочных пород возникает ореол контактно-метасоматических пород, которые и получили название *фенитов*. Этот ореол имеет обычно зональное строение: первая зона представлена внедряющимся щелочным массивом (нефелином, щелочным пироксен-эгирином, калишпатом); вторая зона состоит из контактно-метасоматических пород (эгирин-авгит, альбит, тонкоигольчатый эгирин); третья зона – это реликты первичных минералов вмещающих пород.

Фениты в значительной степени являются продуктами натриевого метасоматоза, сопровождающего процессы аутометаморфизма и контактового метаморфизма.

Установлено, что ширина экзоконтактовых ореолов развития фенитов пропорциональна размерам интрузивных тел, причем наиболее мощные ореолы характерны для собственно щелочных интрузий.

При фенитизации нередко во вмещающие породы выносятся Nb, Ta, Tr, Zr, Hf. В фенитах они дают скопления минералов: пироксенолор (Nb, Ta, TR, U, Th), циркон (Zr + Hf), бастензит (TR).

Скарнообразование приводит к формированию скарнов – известково-магнезиально-железистых силикатов, которые возникают метасоматическим путем на контакте карбонатных вмещающих пород с перегретыми (чаще кислыми гранитоидами) породами часто богатыми летучими компонентами. Этот геохимический процесс происходит при замещении обеих пород (*биметасоматоз* по Д. С. Коржинскому) (рис. 14).

Скарном шведские рудокопы называли пироксен – гранатово-эпидотовую породу (это название сохранилось в геологической литературе). Они образуются на глубине 3–7 км, чему способствуют возникающие трещины контракции (усадки объема при остывании магматических пород). В зависимости от состава вмещающих карбонатных толщ скарны формируются двух типов: магнезиальные (доломит, мрамор) и известковые (известняки). Породы содержат повышенное содержание кальция и магния.

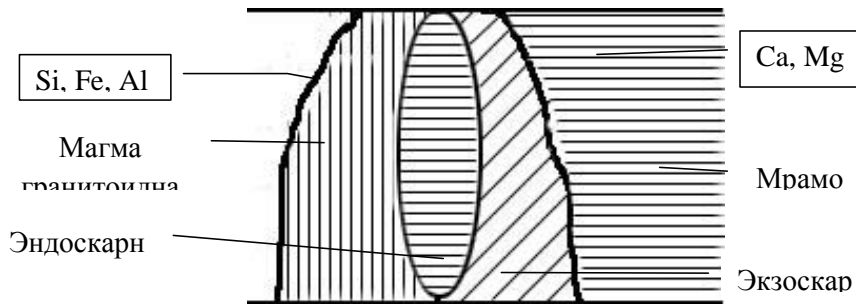


Рис. 14. Формирование скарна (Д. С. Коржинский)

Ниже приводим их сравнительную характеристику:

	Магнезиальные	Известковые
Образуются	форстерит	образуются волластонит
магнезиальные	($Mg_2[SiO_4]$),	кальциевые ($Ca_3[Si_3O_9]$),
минералы	флогопит, шпинель	силикаты при температуре
при	($MgAl_2O_4$), диопсид	800–400 °C
температуре	$CaMg[Si_2O_6]$,	диопсид,
ре 850–650 °C	энстатит, периклаз,	эпидот,
	турмалин и др.	тремолит и др.

При развитии трещиноватости в них поступают гидротермальные растворы, которые отделяются при кристаллизации магматических пород. Они изменяют ранние и более поздние скарновые минералы. Скарновые образования перекристаллизовываются. В скарны из гидротерм поступает шеелит $Ca[WO_4]$, молибденит – MoS_2 , минералы Be, Sn, Fe, Co, Pb, Zn, Cu, самородное золото.

По характеру рудной специализации выделяют скарны: железорудные (г. Магнитогорск – Урал); меднорудные (Хакасия); вольфрамоносные (Средняя Азия); полиметаллические (Тетюхе – Дальний Восток); кобальтовые (Дашкесан – Азербайджан); золоторудные (Горная Шория – Алтай); бороносные (Горная Шория, Якутия).

Минеральный и химический состав скарнов характеризует металлогенические возможности той силикатной породы, на контакте расплава которой образовался скарн. Карбонаты кальция осаждают ряд алюмосиликатных минералов: пироксен, гранат, эпидот.

В гипергенной зоне также протекают метасоматические процессы, однако они менее масштабны.

Гидротермальные процессы

Магматогенные процессы заканчиваются проявлением гидротермальной деятельности, т. е. происходит образование минералов под воздействием нагретых вод, которые отделяются от магмы по мере снижения ее температуры в ходе кристаллизации. Магматогенные воды с летучими HCl и HF образуют кислые гидротермы, которые создают условия для формирования типичных минералов Si (кварц, халцедон), Cu, Pb, Zn, Hg, Au, Fe, Co, Ni, As, Sb, Bi, Sn, W, Mo, U, реже Mn, характерны минералы N, K, Ca, Mg, Ba. Форма переноса рудных элементов: ионная, коллоидная, комплексная.

Основные причины отложения минералов из гидротермальных растворов: температура, давление, щелочно-кислотные и окислительно-восстановительные условия. Минералы отлагаются в форме жил. А. И. Перельман приводит систематику гидротерм (табл. 10).

Кислородные гидротермы (I–IV классы) сернокислые и солянокислые с pH 0,5–3,5, богатые Fe, Al, местами Cu, Zn, Pb (Тихоокеанский пояс, Камчатка и др.). Воды содержат O₂, иногда H₂S, Eh достигает 1 В и более за счет HF, HCl.

Глеевые термы (V–VIII классы) известны в альпийской зоне, по составу углекислые, азотные и др. Классы V и VI представлены хлоридными растворами с pH 2,0–3,5 и выщелоченными из пород элементами Fe, Mn, Sr, Ba, Pb, Zn, Cu и др. К классу VII относятся азотно-углекислые термы, обогащенные As, B, Li, Rb, местами Sb, Hg и др. К VIII классу принадлежат азотные термы сульфатно-гидрокарбонатно-натриевого состава и обогащены SiO₂, Ge, Be, F, W и Mo. Eh местами отрицательный (от –0,08 до –0,1 В).

Таблица 10

Систематика современных гидротерм (А. И. Перельман, 1989)

Щелочно-кислотные условия	Окислительно-восстановительные условия		
	окислительные	восстановительные глеевые	восстановительные с сероводородом

Сильнокислые	Сильнокислые кислородные	Сильнокислые глеевые	Сильнокислые сероводородные
Слабокислые	Слабокислые кислородные	Слабокислые глеевые	Слабокислые сероводородные
Нейтральные и слабощелочные	Нейтральные и слабощелочные кислородные	Нейтральные и слабощелочные глеевые	Нейтральные и слабощелочные сероводородные сульфидные (источники Карловы Вары)
Сильнощелочные	Сильнощелочные кислородные	Сильнощелочные азотные термы	Сильнощелочные сероводородно-сульфидные (Тбилисские термы)

Сероводородные и сульфидные гидротермы (IX–XII классы) содержат H_2S , HS^- , S^{2-} , возможны CO_2 и CH_4 . Воды хлоридно-гидрокарбонатно-натриевые с азотом.

Отложения минералов связаны с двумя типами жил: заполнение открытых трещин, метасоматическое образование.

По первому типу жилы образуются путем заполнения открытых трещин минералами, которые отлагаются из растворов (*секреционные* отложения на стенках). Возможно возникновение полосчатых жил, когда образование одних минералов сменяется во времени отложениями других. Если нарастание идет вокруг обломков породы в трещине, образуются *крустификационные* (**crust** – корка) жилы. При многократном дроблении вмещающих пород с образованием жильного материала и последующем новом отложении минералов возникают *брекчиевидные* жилы. В строении жил различают внутреннюю осевую часть и боковые наросты – *зальбанды*. При метасоматическом образовании гидротермальных жил растворы, просачиваясь вдоль тонких капиллярных трещин, взаимодействуют с минералами вмещающих пород, растворяют, разъедают (резорбируют) их, и на месте отлагаются другие минералы.

Жилы бывают на высоко- (*гипотермальные*, 300–400 °С), средне- (*мезотермальные*, 150–300 °С) и низкотемпературными (*эпитермальные*, менее 150 °С).

По источникам растворов и области минералообразования все гидротермальное минералообразование делят на *плутоногенное*, *вулканогенное*, *телетермальное*.

При *плутоногенном* типе минералообразования гидротермы связаны с глубокими магматическими очагами, часто вблизи от материнской интрузии (плутона). Они формируют высокотемпературную

минерализацию (рис. 15). К этому типу относятся *высокотемпературные кварцевые жилы*. Пространственно и генетически они тесно связаны с грейзенами и имеют аналогичную минерализацию: касситерит, вольфрамит, молибденит, берилл, висмутин, жильный кварц, флюорит, иногда топаз, в зальбандах жил – часто мусковит, калишпат.



Рис. 15. Схема минерализации жил по мере их удаления от источника гидротермальных растворов и снижения их температуры (И.Т. Бакуменко и др., 2001 г.)

При *среднетемпературной плутоногенной минерализации* образуются карбонатные и кварц-карбонатные жилы с минералами Ag, Co, Ni, Bi, U; полиметаллические месторождения (Zn, Cu, часто Ag). Полиметаллическая минерализация в гидротермальной стадии местами накладывается на скарны. Золото-кварцевые месторождения Якутии формировались при средне- и высокотемпературной минерализации.

Вулканогенная гидротермальная ассоциация минералов формируется за счет низкотемпературных гидротерм, связанных с магматическими очагами вблизи поверхности, иногда с выходами на поверхность (вулканы). Участвуют ювенильные и метеорные воды. Нередко образуется халцедон, имеется вольфрамит, касситерит.

Телетермальные низкотемпературные гидротермы представляют собой растворы, далеко ушедшие от источника их образования. Приурочены к зонам глубинного разлома, где локализуются мелкие магматические тела. Формируются месторождения ртути, сурьмы, мышьяка с включением серебра.

Гидротермальное минералообразование сопровождается интенсивным изменением вмещающих пород (околожильное, околорудное изменение) и характеризуется следующими основными *типами гидротермальных метасоматитов*:

- для кислых пород при средней и низкой температуре – окремнением, серицитизацией, березитизацией;
- для средних и щелочных пород при низкой температуре – пропилитизацией, лиственитизацией, магнезиализацией, карбонатизацией, фосфатным метасоматозом, хлоритизацией;
- для ультраосновных пород – серпентинизацией, оталькованием, нефелинизацией, алунилизацией.

У некоторых метасоматитов строгая приуроченность к определенному типу пород отсутствует. Известны переходные типы метасоматитов, а также наложением одних типов на другие (рис. 16).

Вторичные кварциты (окремнение) образуются при взаимодействии кислых растворов, богатых летучими компонентами (SO_2 , HF , HCl), с алюмосиликатными породами у поверхности с выносом щелочей и концентрацией кремнезема, глинозема и оксида титана. В порядке понижения температуры образуются корунд, андалузит, диаспор, алунит, каолинит, серицит, пирофиллит.

Серицитизация протекает при низкой температуре с образованием мелкочешуйчатого мусковита – серицита («серикос» – шелковистый) во вмещающих полевошпатовых породах вокруг гидротермальных жил. Это частный случай пропилитизации, но в породах, которые мало содержат Ca и Mg,

Березитизация, или «сульфидная грейзенизация» протекает при средних температурах с преобразованием кислых пород (граниты, гранодиориты, гранит-порфиры, кварцевые порфиры) под влиянием перегретых сульфидных растворов с HS^- , H_2S . Происходит разложение цветных минералов и части полевых шпатов с образованием светлых слюд, кварца и пирита. Выносятся Mg, Ca, Na, в мусковите фиксируется калий. Формируются золоторудные месторождения, *W*, *Mo*, *Cu*, ассоциации серицита, кварца, пирита, анкерита.

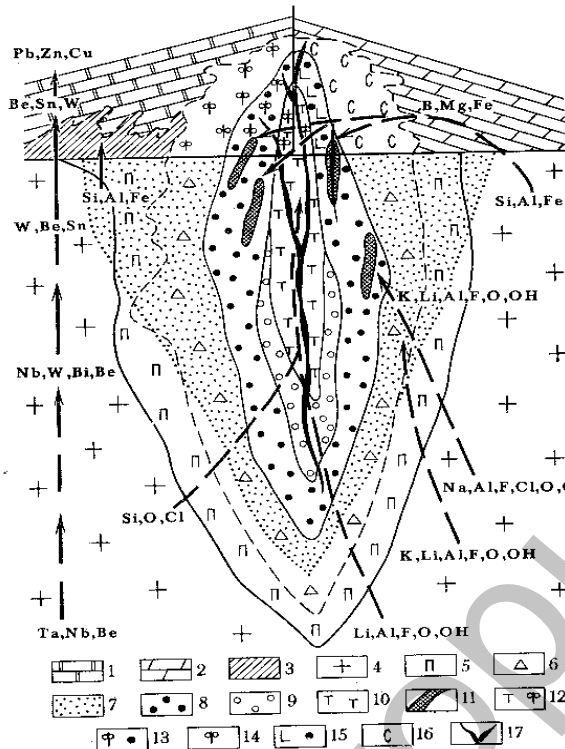
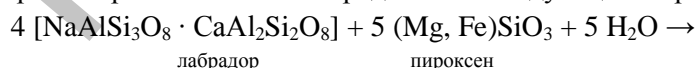


Рис. 16. Схема развития метасоматоза в системе интрузив – надинтрузивная зона в контрастных средах (по В. А. Кудряшову и др.):

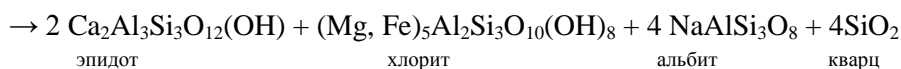
1 – известняки, 2 – доломиты, 3 – скарны, 4 – граниты, 5 – 7 – продукты метасоматических процессов (5 – калишпатизированные граниты и калишпаты, 6 – альбитизированные граниты, 7 – грейзенизированные породы), 8 – 16 – грейзены (8 – слюдяно-кварцевый, 9 – кварцевый, 10 – топазовый и топаз-кварцевый, 11 – слюдяной, турмалин-слюдяной, 12 – топаз-флюоритовый, 13 – слюдяно-флюоритовый, 14 – флюоритовый, 15 – слюдяно-селлаит-флюоритовый, 16 – селлаит-флюоритовый), 17 – жилы выполнения

Пропилитизация – метасоматическое гидротермальное изменение основных и средних вулканических пород (андезиты, дациты, базальты) в зоне малых и средних глубин. В областях активного вулканизма гидротермальные растворы могут быть от кислых до щелочных.. Происходит замещение пироксена, роговой обманки, плагиоклаза, биотита и ортоклаза на хлорит, серицит, эпидот, альбит, кальцит, пирит, одуляр, цеолиты. Реакцию преобразования плагиоклаза и пироксена под действием газообразной и перегретой воды с образованием важнейших минералов пропилита можно представить следующим образом:



лабрадор

пироксен



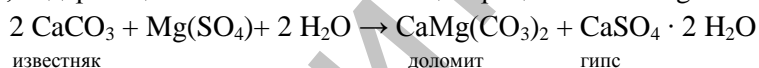
Образуются разнообразные месторождения, связанные с гидротермальным рудоотложением.

Лиственизация – процесс изменения основных и ультраосновных пород под влиянием перегретых углекислых растворов. Происходит разложение оливина, пироксенов, роговых обманок с образованием талька, кварца и магнезиально-железистых карбонатов – доломита, анкерита, брейнерита и др. Полевые шпаты превращаются в мусковит или серицит, реже в хромовую слюду – фуксит. При высоких парциальных давлениях CO_2 разложение идет до частичного образования пиррофиллита $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Типичным для этого процесса является образование талька и карбонатов магния и железа.

При *магнезиальном метасоматозе* в основных породах пироксен и амфибол замещается оливином. В эндоконтактной зоне гранитов происходит отложение биотитов, роговой обманки и других магнезиальных минералов, при понижении температуры – хлоритизация алюмосиликатных минералов.

Карбонатизация – взаимодействие пород с известняками и их преобразование. В результате могут протекать следующие процессы.

Доломитизация известняков происходит в результате воздействия растворов, содержащих в повышенных концентрациях ионы Mg^{2+} и SO_4^{2-} :



Под воздействием растворов с Fe^{2+} или Mn^{2+} процесс протекает полнее с образованием сидерита FeCO_3 или родохрозита MnCO_3 . В результате этого могут образовываться крупные промышленные месторождения железных и марганцевых руд. Взаимодействие с известняками гидротермальных сульфидных растворов приводит к образованию в известняках богатых метасоматических сульфидных месторождений, например, свинцово-цинковых руд. Они отлагаются в известняке за счет выноса части CaCO_3 .

Карбонатный метасоматоз с силикатным связывает между собой процесс скарнообразования. Например, отложение в известняке форстерита Mg_2SiO_4 , шпинели MgAl_2O_4 , гроссуляра или везуавина.

Фосфатный метасоматоз – образование апатита в богатых известью породах при участии фтора и хлора

Хлоритизация – процесс гидротермального изменения пород при низкой температуре с образованием хлорита за счет биотита.

Серпентинизация, оталькование – гидротермальное изменение ультраосновных пород с образованием соответственно серпентина и талька.

Нефелинизация – процесс привноса натрия, вызывающий извлечение глинозёмов из пироксенов и амфиболов с возможным образованием нефелина.

Алунитизация – протекание в условиях окисления и присутствия в воде SO_3 с образованием серной кислоты. При этом сера осуществляет алунитизацию алюмосиликатных пород с образованием алунита $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$ и с выносом сульфатов щелочей и SiO_2 .

Месторождения гидротермального генезиса дают до 70 % мировой добычи Mo, W, до 100 % олова и 50 % меди.

Взаимодействие термальных поровых растворов с породой приводит к формированию *метасоматической зональности* – последовательной смене метасоматитов (гидротермалитов) от наиболее измененной внутренней зоны к внешней и неизменной породе. Совокупность одновременно образовавшихся метасоматитов («зональная колонка») называют *метасоматической фацией*. Совокупность фаций, возникшая в результате одного петрогенетического или генетически единого геологического процесса, представляет собой *метасоматическую формацию* (В. А. Жариков).

В. И. Рехарский (цит. по А.И. Перельману, 1989) выделил гидротермально-метасоматические формации, расположенные сверху вниз от ранних высокотемпературных к поздним низкотемпературным:

I. Гидротермально-метасоматические формации, связанные преимущественно с гранитоидными породами

Магнезиально-скарновая	– Fe, B , флогопит
Известково-скарновая	– Fe, Cu, Co, V, Mn
Фельдшпатовая	– Ta, Nb, TR, U, Th, Ti, Be, Li,
Полевошпат-кварцевая	– Mo, W, Sn, Cu
Грейзеновая	– W, Mo, Sn, Be, Li, Bi
Турмалин-кварцевая (турмалин-хлоритовая)	– Sn, Cu, W, Bi, Au, As
Пропилитовая	– Au, Ag, Cu, As, Pb, Zn

Вторично-кварцитовая	–Cu, Zn, Pb, Au, Ag
Кварц-серицитовая	–Cu, Mo, Zn, Pb
Березитовая	–Pb, Zn, Au, Ag, U, Mo, Bi, Sn, W, Be, Co, As, Sb, Hg
Аргиллизитовая	–Hg, Sb, Sn, Au, Ag, As, U, Mo, Zr, Pb, Zn, Cu

II. Гидротермально-метасоматические формации, связанные преимущественно с ультраосновными и основными породами:

Серпентинитовая	–Cr, асбест
Уралитовая	–Ni, Cu, Pt, флогопит
Тальк-карбонатная	–Ni, Cu, Au, тальк, магнезит
Брусит-валлериитовая	–Cu, Ni, Co, Pt
Лиственитовая	–Hg, Au, Cu, Zn, Pb

III. Гидротермально-метасоматические формации, связанные преимущественно с ультраосновными щелочными породами:

Альбититовая	–Zr, Hf, Nb, Ta, TR, Th, U
Камафоритовая (апатит-магнетитовая)	–Fe, Ti, P, Zr, Ta, Nb, Cu
Карбонатитовая	–Nb, Ta, Zr, TR
Карбонат-флюоритовая	–флюорит

Оруднение часто накладывается на метасоматиты или развивается одновременно с ним. Поэтому многие авторы рассматривают рудообразование как часть общего процесса метасоматоза («рудоносные метасоматиты»). Согласно Г. Л. Поспелову, гидротермальные месторождения возникают в застойных или полужастойных условиях. Проблема источника рудных элементов является дискуссионной.

Метасоматические процессы всегда связаны с химическими реакциями, направленными на выравнивание состава горными породами метаморфизирующих растворов. Так как эти растворы часто несут с собой полезные (рудные) компоненты, то характер изменения горных пород широко используется как геохимический критерий при поисках месторождений полезных ископаемых. Интенсивность метасоматических процессов тем выше, чем контрастнее состав раствора и породы и выше пористость и трещиноватость изменяющейся породы.

Изучение элементов-примесей в метасоматитах имеет важное практическое значение. Например, более 95 % Cu на земле добывается из халькопирита (CuFeS_2), в котором установлены повышенные содержания Re, Zn, Se, Te, Ge, Au, Ni, Co, Ag, Cd, Tl, As, Sb, Pt, Pd, Rh и других элементов. Стоимость элементов-спутников в некоторых рудах в два-три раза превышает стоимость самой меди. В ряде случаев из руд извлекается только медь.

В гидротермальных рудах известны самородные Au, Ag, Bi, Te, Sn, Sb, As, присутствие которых не противоречит физико-химическим параметрам гидротермальных систем. М. И. Новгородова обнаружила в золоторудных и иных месторождениях «экзотические» самородные металлы Al, Zn, Cr, Cd, In, Co, карбиды и силициды металлов.

Формы миграции одного и того же элемента разнообразны в гидротермах от простых до комплексных ионов. Они осаждаются, по А.И. Перельману, на следующих геохимических барьерах гидротермальных систем: окислительном, сероводородном, глеевом, щелочном, кислом и термодинамическом.

Таким образом, термодинамика магматической кристаллизации определяется природой присутствующих ионов, их концентрацией, а также температурой, давлением и структурой образующихся твердых фаз. Изменение энергии и энтропии приводит к удалению ионов из расплава и их упаковку в упорядоченный структурный кристалл. Последовательность образующихся структур определяется содержанием кремния и алюминия в магме и величиной температуры. Они играют роль сортировочных механизмов для ионов. Катион может войти в кристалл только в том случае, если его размеры позволяют ему это сделать. Он может окружить себя анионами в соответствии со своим координационным числом. Редкие элементы в магматической кристаллизации ведут себя следующим образом. Когда редкий элемент обладает близким ионным радиусом и более высоким зарядом, чем главный элемент (или таким же зарядом, но меньшим радиусом), происходит захват его кристаллом. Так Ba^{2+} захватывается минералом калия. Если редкий элемент обладает близким ионным радиусом, но меньшим зарядом, чем главный элемент (или таким же зарядом, но большим радиусом), он допускается в кристалл главного элемента. Таким способом литий допускается в минералы магния. Затверждение магмы хотя и управляется простейшими принципами фазовых равновесий и фракционной кристаллизации, однако способно

видоизменяться в различных условиях, существующих в коре и верхней мантии.

Репозиторий ВГУ

ГЕОХИМИЯ МЕТАМОРФИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Для зоны метаморфизма характерен комплекс процессов при повышенных температуре и давлении с участием химически активных веществ, которые приводят к минеральным структурным преобразованиям горных пород.

В геохимическом отношении метаморфические породы изучены слабее, чем магматические. Метаморфизм преобразовывает осадочные и магматические породы под влиянием более высоких температур, давлений и активности жидких растворов, чем на поверхности Земли (Н. Л. Добрецов).

Ассоциации новообразованных минералов в метаморфических условиях образуют новые структуры, которые соответствуют изменившимся условиям. Таким образом, метаморфизм приводит к частичной или полной перекристаллизации породы с образованием новых структур и новых минералов. Почти все солевые отложения обнаруживают признаки частичной или полной перекристаллизации при погружении на глубину. Вода является основным веществом в действии химически активных растворов при метаморфизме. Она может приносить и выносить материал, растворять и переосаждать. Поэтому в зоне метаморфизма может протекать метасоматоз. Действие воды усиливается в присутствии углекислого газа, борной кислоты, фтористого и хлористого водорода, других веществ, часто магматического происхождения. Вопросы миграции химических элементов с водой детально рассмотрены Д. С. Коржинским. В зависимости от динамики среды выделяется два типа метасоматоза в зоне метаморфизма: диффузный и инфильтрационный.

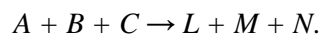
При диффузном метасоматозе поровые растворы неподвижны в случае отсутствия перепадов давления. При этом ведущим фактором метаморфического метасоматоза выступает концентрация растворенного вещества. Ионы мигрируют через неподвижные поровые растворы в направлении понижения концентрации.

Инфильтрационная миграция происходит в зонах дробления, расщепления, по микротрещинам и зонам тектонических нарушений. Понятие о дифференциальной подвижности компонентов при метасоматозе ввел Д. С. Коржинский – наиболее подвижные элементы с большим ионным радиусом и относительно малым зарядом. Ряд снижения подвижности химических элементов следующий:
 $S \rightarrow SO_3 \rightarrow K \rightarrow Na \rightarrow F \rightarrow Ca \rightarrow O_2 \rightarrow FeO \rightarrow P \rightarrow Ba \rightarrow Mg \rightarrow Si \rightarrow Al \rightarrow Fe_2O_3$.

Однако подвижность элементов зависит от многих причин и меняется в соответствии с конкретной обстановкой. Мигрирующие элементы перемещаются на разные расстояния, что приводит к возникновению метасоматической зональности.

Скорость миграции химических элементов в твердом состоянии ничтожна и протекает путем диффузии через кристаллические решетки минералов. Происходит перемешивание атомов, появляются дефекты в структуре минералов, могут образовываться вторичные пленки замещения в зернах минералов без какого-либо геохимического эффекта (Г. Рамберг, 1952).

С точки зрения термодинамики метаморфизм может быть представлен как превращение одной минеральной ассоциации в другую с меньшей свободной энергией:



Возрастание давления сдвигает равновесие в направлении уменьшения объема системы, а температуры – способствует эндотермическим реакциям. В общем виде метаморфизм приводит к превращению материала породы в минеральную ассоциацию, обладающую в данных условиях наименьшей свободной энергией.

Кинетика гетерогенных реакций разработана недостаточно. Энергия активации – важнейший фактор, определяющий скорость реакции, которая увеличивается при повышении температуры, что приводит к ослаблению связи между частицами фазы, облегчает подвижность реагирующих частиц, снижает энергию активации и ускоряет реакцию. Вещества будут реагировать тем легче, чем мельче зерна и чем лучше они перемешаны, т. е. мелкозернистые породы метаморфизируются быстрее, чем грубозернистые. Изменение пород под действием повышающейся температуры происходит быстрее, в отличие от понижающейся.

Метаморфические процессы

За основу классификации метаморфических систем следует принимать состояние системы, а не ее генезис, так как многие метаморфические системы полигенетические (А. И. Перельман, 1989).

В ходе метаморфизма может протекать метасоматоз при замещении одних минералов другими, а при частичном плавлении исходной породы – *ультраметаморфизм*. В докембрии известны переходные образования при

переходе к магмообразованию – *мигматиты* (сложная горная порода, образовавшаяся из неоднородной смеси магмы и твердой породы).

Метаморфизм подразделяется на *эндогенный*, связанный с недрами Земли, и *космогенный*, возникающий при ударе метеоритов о земную поверхность с образованием метеоритных кратеров – *астроблем*.

Космогенный (ударный) метаморфизм приводит к образованию особых пород – *импактитов*, которые испытали температуру в тысячи градусов и высокое давление. Они могут содержать сверхплотные минералы – алмаз, стишовит, рингвудит и др.

В недрах Земли в зависимости от значения температуры, давления, концентрации ряда веществ в горных породах выделяют следующие виды метаморфизма: региональный, контактный, дислокационный (динамометаморфизм), изохимический, аллохимический, прогрессивный, регрессивный, диафторез.

Региональный метаморфизм – погружение на глубину и изменение минерального состава и структуры исходной породы. Верхний предел температуры достигает 700–1000 °С, давление – десятков тысяч атмосфер (десятков килобар).

Общие тенденции минералообразования:

- образование плотных минералов;
- уменьшение роли воды и CO₂ в минералах с увеличением температуры.

По степени интенсивности весь процесс метаморфизма может быть разделен на области с характерными давлением и температурой, которым будут соответствовать определенные минеральные ассоциации. Этим стадиям с их характерными минеральными ассоциациями отвечают *фации метаморфизма*. Более грубо их делят на фации *низкой, средней и высокой* степени метаморфизма. Их называют по характерным минералам либо по облику пород.

При развитии регионального метаморфизма выделяют *прогрессивный* (с повышенными температурой и давлением) и *регрессивный* (с пониженными температурой и давлением) *метаморфизм*. Если регрессивный метаморфизм оторван во времени от предыдущего этапа, его называют *диафторезом*. Он протекает с участием воды, выделившейся на прогрессивной стадии метаморфизма. Региональный метаморфизм охватывает земную кору в среднем до глубин 25–30 км.

Рассмотрим стадии регионального метаморфизма, когда трансформируются различные исходные породы:

- карбонатные породы (известняки) → мрамор;
- магнезиальные карбонатные породы → кальцифиры (аналог магнезиальных скарнов) с равномерным распределением форстерита, диопсида, флогопита;
- хемогенно-осадочные породы, богатые Fe , Si → железистые кварциты (джеспилиты) – тонкослоистые породы из магнетита, гематита, кварца, иногда щелочного амфибола (рибекит) и некоторых железистых силикатов (ферросилит, фаялит). Они приурочены к докембрийским образованиям (высшая ступень метаморфизма),
- высокоглиноземистые осадки (бокситы древних кор латеритного типа) → андалузит – кианитовые сланцы (иногда с диаспором), силлиманитовые сланцы, корундосодержащие породы;
- древние россыпи → метаморфизированные золотоносные конгломераты с уранитом и самородным золотом;
- торф → каменный уголь, антрацит;
- жилы альпийского типа как продукт регионального метаморфизма, содержат горный хрусталь, рутил, адуляр, сфен, апатит, гематит, брукит, цеолит.

Контактный метаморфизм (ороговикование). Главный фактор минералообразования – повышение температуры при низком давлении на контакте между осадочными породами и внедрившимися в них магматическими породами. Контактные ореолы вокруг массивов изверженных пород в некоторых случаях достигают значительных размеров. Возникают роговики, которые названы так за плотное сложение с оскольчато-раковистым изломом (аналогичным рогу): мусковитные роговики (низкие температуры) → амфиболовые роговики (средние температуры) → пироксены (высокие температуры) → спуррит, мервинит (очень высокие температуры и низкое давление). Контактные химические изменения охватывают зоны не только вмещающие толщи, но и внутри массивов изверженных пород.

Дислокационный метаморфизм (динамометаморфизм) протекает в зонах разломов в условиях локального повышенного или пониженного давления при тектонических подвижках. Он распространен в зонах субдукции (при погружении одной плиты под другую и повышении давления при низкой температуре), а также при коллизионных процессах (столкновении крупных блоков континентальной коры). Их масштабы меньше, чем при региональном метаморфизме, а степень метаморфизма редко превышает амфиболовую фацию. В него входит *кластический метаморфизм* и *метаморфизм нагрузки*. Происходит динамическое

преобразование горных пород и минералов. Кластический метаморфизм приводит к разрывным деформациям пород с дроблением минеральных индивидов. Образуются катаклазиты и милониты. Миграция элементов слабая.

Если при повышении давления и температуры элементарный состав твердой фазы породы не меняется и характерен только привнос или вынос газообразных продуктов (H_2O , CO_2 , O_2 и др.), то такой метаморфизм называется *изохимическим*.

При *аллохимическом метаморфизме* в систему поступают и выносятся из нее не только газообразные, но и растворимые соединения (особенно K, Na, Ca, Mg, Fe), порода сильно изменяется вплоть до полного метасоматического преобразования. Некоторые авторы этот вид метаморфизма считают синонимом гидротермального метасоматоза.

Химический состав метаморфических пород

В зону метаморфизма попадают изверженные и осадочные породы. Поэтому метаморфические породы по химическому составу изменчивы, особенно в зонах действия метасоматоза.

Генетически метаморфические породы подразделяются на две большие группы. К первой группе относятся контактово-метаморфические образования, возникающие в результате изменения различных толщ под влиянием интрузивных или иных изверженных пород. Вторая группа пород (кристаллические сланцы и гнейсы) образуются в результате реакций, протекающих в условиях значительных температур и давлений. Основными разновидностями метаморфических пород являются гнейсы, слюдяные сланцы, хлоритовые сланцы, тальковые сланцы, филлиты, эклогиты, серпентиниты, кварциты и др.

Природу первичной породы, оказавшейся в зоне метаморфизма, можно определить по химическому составу. Состав осадочных пород колеблется в значительно больших пределах, чем изверженных. Эта особенность помогает выявлять метаморфизированные эквиваленты осадочных пород, которые удерживают много алюминия, кремния, калия больше натрия, а магния больше кальция.

Метаморфизм может приводить к сглаживанию различий в химическом составе пород. Примером могут служить монотонные докембрийские гнейсы. Перекристаллизация может привести к выделению линз, прослоек со специфическим минеральным и химическим составом,

что определяется как метаморфическая дифференциация вещества. При изохимическом метаморфизме валовой химический состав горных пород практически остается постоянным.

Активизация аллохимического метаморфизма приводит к изменению первоначального химического состава породы, что связано с привнесом или выносом элементов в газовой или жидкой фазе. Диффузия вещества в твердом теле определяется кинетической энергией ионов и наличием дефектов в кристалле. Она протекает при повышении температуры, увеличивает кинетическую энергию иона и степень беспорядка. Это происходит при средне- и высокотемпературном метаморфизме (420–720 °С).

Глауконитовый сланец и хлоритоидный филлит выделяются повышенным содержанием водорода. Для кварцита характерно минимальное содержание Na, Ti, Fe²⁺, Fe³⁺, Mg и Al; высокое содержание Al и Fe³⁺ в хлоритоидном филлите. Очень мало калия содержит зеленый сланец. Диабаз выделяется высоким содержанием марганца, а эклогит – Mg и Ca (см. табл. 11).

Таблица 11

Состав метаморфических пород, атомных %

Компоненты	Диабаз	Эссексит-роговик	Амфиболит	Эпидото-вый амфиболит	Зеленый сланец	Норит-грану лит	Эклогит	Глауко-фановый сланец	Кремнистый сланец	Кварцит	Биотито-вый гнейс	Хлорито-идный филлит
H	1,34	1,31	2,54	1,67	7,04	0,87	2,54	12,42	3,96	1,39	3,75	11,43
O	60,16	60,29	59,52	59,96	57,62	60,71	58,86	55,68	62,38	65,23	61,13	56,47
Na	1,91	2,45	2,06	3,34	3,00	1,49	1,69	2,19	1,37	0,04	2,79	1,33
Mg	2,99	3,09	4,41	3,49	4,02	3,76	6,35	2,47	0,73	0,08	0,62	0,55
Al	5,04	6,16	6,70	7,10	7,26	6,93	6,05	7,01	4,15	0,63	6,50	12,35
Si	18,32	17,95	17,63	18,34	16,35	18,67	16,43	14,72	24,62	30,80	22,50	11,32
P	0,10	–	0,03	–	–	0,02	–	0,01	–	–	–	0,06
K	0,65	0,37	0,28	0,17	0,04	0,55	0,68	0,75	0,46	0,83	0,99	0,77
Ca	3,45	3,35	3,89	3,19	2,54	3,37	4,44	2,62	0,20	–	0,67	0,13
Ti	0,68	0,82	0,15	0,10	0,05	0,61	0,07	0,29	0,04	0,03	–	0,82
Mn	0,14	0,03	0,06	0,02	0,03	0,05	–	0,02	–	–	–	–
Fe ²⁺	44,12	2,52	2,36	1,45	1,49	2,75	1,72	0,77	0,24	0,06	0,54	2,29
Fe ³⁺	1,11	1,65	0,65	1,15	0,55	0,22	1,17	1,07	1,86	0,90	0,51	2,49

Метаморфизм минералов

Значительная изменчивость химического состава метаморфических горных пород не приводит к усложнению их минералогии. Это объясняется устойчивостью некоторых распространенных минералов в широком интервале температур и давлений. Из силикатов для метаморфических пород наиболее характерны *цепочечные* и *слоистые*. Их образованию способствует повышенное давление, а структуры допускают замещение одних атомов другими, поэтому они могут формироваться в широких пределах валового состава пород.

Из *островных силикатов* характерны минералы группы граната и эпидота. Из-за ажурности структуры многие *каркасные силикаты* неустойчивы в условиях метаморфизма.

Химический состав минерала зависит от степени его метаморфизма. Приведем несколько примеров.

Состав плагиоклаза определяется конкретными термодинамическими условиями и при повышении степени метаморфизма изменяется текстура альбита через смеси Са–Na-плагиоклазов до анортита.

В. В. Закруткин (1968) изучил 400 образцов биотитов из амфиболитовой и гранулитовой фаций различных регионов Земли. Результаты его исследований с использованием математической статистики свидетельствуют о большой разнице в составе биотитов различной степени метаморфизма. Это обусловлено различными концентрациями элементов во вмещающих породах и степенью метаморфизма биотита. При его повышении в биотитах увеличивается содержание К, Al (VI), Ti, (Fe, Mg), но понижается количество Na, Al (IV), Fe³⁺, (OH). При этом изменения величины некоторых элементов стабильны и могут служить критерием для определения степени метаморфизма биотита по содержанию К, Al (VI), Ti.

Амфиболы подобны губке, которая может поглощать разнообразные ионы. Это приводит к образованию разновидностей этого минерала, присущих каждой метаморфической фации: а) актинолит – фация зеленых сланцев; б) роговая обманка с примесью эденитовой молекулы – эпидот-амфиболитовая фация; в) обыкновенная роговая обманка – амфиболитовая фация; г) гистингсит – гранулитовая фация.

Общая тенденция эволюции амфиболов при повышении степени метаморфизма заключается в замещении кремния алюминием. Другие превращения выполняют роль компенсационного изоморфизма ($\text{Si}^{4+} \rightarrow$

Al³⁺). Изоморфизм по схеме: Si⁴⁺, Mg²⁺ → 2Al³⁺, Si⁴⁺ → Al³⁺, (K⁺), Na⁺ – влечет за собой повышение щелочей и понижение количества двухвалентных металлов с координацией шесть. Химизм амфиболов при повышении степени метаморфизма проявляется в повышении количества K, Na, Al, Ti и в понижении Si, (Mg, Fe), (OH), Fe³⁺. Изменения химизма амфиболов стабильны и позволяют определять термодинамическую обстановку по концентрациям ряда элементов.

Аналогично ведут себя и другие порообразующие минералы: гранаты, калиевые полевые шпаты, кальцит и др. Приспособляемость химизма минералов к меняющимся термодинамическим условиям наиболее ярко проявляется в минералах сложного химического состава (слюды, амфиболы, гранаты, полевые шпаты), устойчивых в широком интервале температур и давлений.

В метаморфических породах ведущие элементы земной коры Si, Al, Fe, Mg, Na, K, Ti меняют свои концентрации в минералах в зависимости от температур и давлений.

В минералах изменяется также содержание многих редких элементов, что ведет к общему геохимическому эффекту. Редкие элементы изменяют при метаморфизме свои концентрации в следующих минералах: плагиоклазах (Ba, Sr, Rb), биотитах (Ge, Y, Mn), гранатах (Ge, Y, Mn), пироксенах (Ti, Al).

Степень насыщенности минералов теми или иными элементами неодинакова. Наименьшей способностью концентрировать редкие элементы характеризуется кварц. Цветные минералы насыщены им в значительно большей степени. Магнетит обладает максимальной способностью концентрировать редкие элементы с малыми и средними ионными радиусами.

Прогрессивный метаморфизм приводит к дегидратации пород. Движение водных растворов всегда восходящее. Следовательно, выносятся Si, H, K, Na, O и другие элементы из областей высокой степени метаморфизма в области пониженных температур и давлений.

В результате региональных метаморфических процессов происходит геохимическая дифференциация вещества литосферы: нижние горизонты обедняются Si, K, H, O, Na и относительно обогащаются малоподвижными элементами Mg, Fe, Ti, Al. В геохимической дифференциации большую роль играет палингенез – образование регенерированных пород путем регионального переплавления и анатексис

– расплавление твердых горных пород и их превращение в магму. Возникающие при ультраметаморфизме расплавы гранитного состава поднимаются в верхние коровые горизонты и приводят к миграции легких гранитофильных элементов.

Рис. 17. Схема метаморфических фаций (по Дж. Розенквисту, 1952)

Представить планетарные масштабы роли метаморфизма в дифференциации вещества земной коры можно, если учесть данные по пространственному расположению геоизотерм и геоизобар, которые соответствуют давлениям и температурам начала гранитизации, палингенеза и анатексиса. Схематически это можно представить диаграммой Дж. Розенквиста (рис. 17).

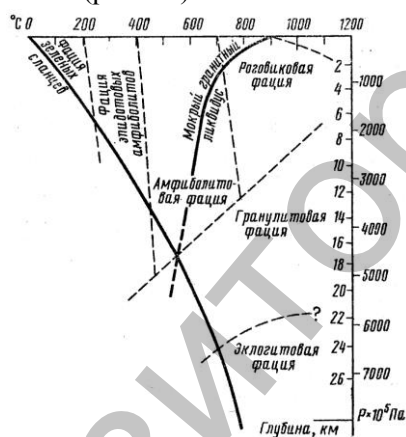


Рис. 17. Схема метаморфических фаций (по Дж. Розенквисту, 1952)

Температурная область возможных анатексических расплавов распространена в земной коре повсеместно, глубина залегания ее верхней границы варьирует от 5,5 до 55 км. Отсюда следует, что метаморфизм является одним из звеньев общепланетарных геохимических циклов.

Метаморфизм изучает петрология, однако исследование геохимических процессов, химических реакций в системе порода-вода при высоких температуре и давлении предполагает активное участие специалистов в области геохимии. В ходе метаморфизма породы частично подвергаются изменению химического состава. Например, серпентиниты, тальк-карбонатные породы по валовому химическому составу отличаются от исходных пород. В них повышено содержание кремния, алюминия.

Геохимия метаморфических пород изучена недостаточно по сравнению с геохимией магматических и осадочных пород, так как метаморфические породы практически не выходят на поверхность, а глубокое бурение пока ограничено первым десятком километров.

Репозиторий ВГУ

ГЕОХИМИЯ ГИПЕРГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Гипергенез – изменения горных пород, происходящие на поверхности Земли. Область гипергенеза охватывает первые десятки, местами сотни метров земной коры. Гипергенез протекает в интервале температур от – 60 до + 60 °С и давлений 1–25 атм при высокой концентрации кислорода, углекислого газа и воды (А. И.Тугаринов, 1973). Активно протекает процесс окисления, гидролиз, гидратация, сорбция. Измененные гипергенные породы увеличиваются в объеме по сравнению с исходными. Минералы глубинных горных пород разрушаются в той же последовательности, в какой происходила их кристаллизация из расплава: оливин, пироксен, амфибол, полевой шпат, кварц. Соответственно основные породы выветриваются быстрее кислых. Образование конечных минеральных форм происходит через ряд метастабильных форм. Устойчивые минеральные формы в условиях Земли – оксиды. Основными источниками энергии гипергенных процессов являются энергия Солнца и гравитационная энергия положения. Породы трансформируются в песок, глину, коллоиды, оксиды и гидроксиды. Создаются условия для выноса химических элементов с континентов и аккумуляции их в океанах. Химический состав пород более разнообразен, чем в зоне глубинных (гипогенных) геохимических процессов. Формируются крупные промышленные месторождения железа, марганца, алюминия и других металлов. Здесь сосредоточены разнообразные месторождения нерудного сырья, горючие полезные ископаемые. Перенос химических элементов осуществляется *химическим, механическим и биогенным путем*. Ведущие химические элементы (O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K) земной коры перераспределяются с образованием новых минеральных ассоциаций.

Ведущими геохимическими процессами в зоне гипергенеза являются окисление, восстановление, гидролиз, гидратация, сорбция, карбонатизация, механическая и химическая денудация, осадконакопление, галогенез. Их активизация определяется *климатическим и тектоническим факторами*. В зоне гипергенеза проявляют себя механический, физико-химический и биологический барьеры. Среди физико-химических барьеров активны кислый, щелочной, нейтральный, окислительный, восстановительный глеевый и с сероводородом, сорбционный, испарительный, термодинамический. Они могут сочетаться в зависимости от водного и температурного режимов природной зоны.

В *гумидном климате* полнее протекают процессы выщелачивания, растворения, гидролиза и миграции. Высоковалентные (III, IV) катионы типа Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Zn^{4+} образуют комплексные ионы с органическими кислотами и мигрируют. Органические соединения создают восстановительные условия, поэтому окисление протекает при более высоком потенциале Eh.

В *аридном климате* миграция элементов слабо выражена. Преобладают окисление и гидратация. Концентрируются щелочи, мало органических кислот. Формируется щелочная реакция, которая содействует переходу в растворенное состояние Si, Al, Cr, V в форме Na_2SiO_3 , $NaVO_3$ и т. д. Щелочные элементы (Na, K, Ca и др.) в реакции с CO_2 образуют карбонаты, в присутствии которых формируются легкорастворимые комплексные соединения Sc, Y, U, Th, Cu, Nb, Ta.

Тектонический фактор приводит к перегруппировке элементов и их соединений между платформами и геосинклиналями.

На *платформах* процесс выветривания протекает длительное время. Породы разрушаются и химические элементы переносятся на значительные расстояния. Глубокий процесс выветривания обуславливает преобладание хемогенного материала над обломочным. Мощность осадочных пород на платформах незначительная. Здесь характерны следующие формации: чистых кварцевых песков и песчаников; в гумидном климате – каолинитов, в аридном – монтмориллонита; известняков, реже доломитов. Железорудные формации представлены озерными и болотными рудами, железистыми корами выветривания; бокситами среди песчано-глинистых пород. В переходной зоне геосинклинали – соленосные и нефтематеринские формации.

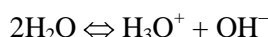
В *геосинклиналях* процесс выветривания и преобразования пород протекает быстро. Породы привносятся и отлагаются с неполным разложением материала; обломочный материал преобладает над хемогенным; мощность отложений большая; крупные частицы осаждаются механическим путем; коагулируются коллоидные растворы; образуются осадки из перенасыщенных растворов.

Особенности гипергенеза заключаются в соприкосновении различных геосфер (гидро-, лито-, био-, атмосферы), где происходит грандиозный процесс перегруппировок химических элементов, их миграция и осаждение.

Геохимия гидросферы

Вода является универсальной и самой важной средой миграции в земной коре и мантии. Все воды (поверхностные, океанические, подземные) участвуют в общем круговороте воды.

Способность воды хорошо растворять многие соединения обусловлена полярностью ее молекул, большим дипольным моментом, высокой диэлектрической проницаемостью. Вода обладает амфотерными свойствами, выступая в роли кислоты и основания:



Она выступает в роли окислителя, восстановителя, гидратируется, гидролизует минеральные и органические соединения. Для воды характерны такие аномальные показатели, как теплоемкость, скрытая теплота плавления и испарения, поверхностное натяжение, диэлектрическая постоянная. Эти аномалии определяют многие особенности физиологических, геохимических и геофизических явлений (табл. 12).

Таблица 12

Аномальные физические свойства жидкой воды (по Свердрупу)

Свойства воды по сравнению с другими веществами	Роль свойства в физических и биологических явлениях
<i>Теплоемкость</i> – наиболее высокая, за исключением NH_3 ($4,22 \cdot 10^3$ Дж/кг · К)	Уменьшает пределы колебания температуры, обуславливает перенос тепла, способствует сохранению постоянной температуры тела
<i>Удельная теплота испарения</i> ($2260 \cdot 10^3$ Дж/кг) – наиболее высокая из всех веществ	Важна для переноса тепла и влаги в атмосфере
<i>Тепловое расширение</i> – температура, соответствующая максимальной плотности, уменьшается с повышением солёности; для чистой воды +4 °С	Играет важную роль в регулировании распределения температуры воды и формировании зональности водоемов
<i>Поверхностное натяжение</i> – наиболее высокое из всех жидкостей	Важно для физиологии клетки; определяет некоторые поверхностные явления, образование и свойства капли
<i>Растворяющая способность</i> – растворяет большинство веществ	Нейтральный растворитель; связывает между собой физические и биологические явления
<i>Диэлектрическая проницаемость</i> – наиболее высокая из всех жидкостей (для чистой воды)	Определяет диссоциацию минеральных веществ
<i>Электролитическая диссоциация</i> – очень мала	Диссоциирует частично на ионы H_3O^+ и OH^-
<i>Летучесть</i> – наименьшая среди соединений водорода и элементами подгруппы кислорода	Различные материалы медленно теряют влагу

<i>Прозрачность</i> – относительно велика	Сильно поглощает лучистую энергию в инфракрасной и ультрафиолетовой области спектра; в видимой области спектра малое избирательное поглощение, поэтому вода бесцветна
<i>Теплопроводность</i> – наиболее высокая из всех жидкостей	Играет роль в живых клетках
<i>Вязкость</i> – уменьшается с повышением давления	Определяет гидродинамику водных объектов и седиментацию взвешенных веществ

Структура жидкой воды изучена недостаточно, однако хорошо известна ажурная структура льда, поэтому лед менее плотный и более легкий. Химический характер воды определяется, прежде всего, свойствами атомов водорода, включая формирование водородных связей в органических и минеральных соединениях.

Физические и термодинамические свойства воды в состоянии абсолютной нейтральности приведены в табл. 13.

Таблица 13

Некоторые физические и термодинамические свойства свободной и связанной воды в состоянии абсолютной нейтральности (А. М. Никаноров, 2001)

Показатель	Свободная вода	Связанная вода
Водородный показатель, pH	7,0	3,6
Окислительно-восстановительный потенциал (Eh), В	0,4	-0,15
Парциальное давление кислорода, Па	$10^{-27,86}$	$10^{-5,86}$
Парциальное давление водорода, Па	$10^{-27,56}$	$10^{-5,56}$
Константа диссоциации	$10^{-14,0}$	$10^{-7,15}$
Константа разложения	$10^{-83,1}$	$10^{-17,0}$
Стандартная свободная энергия образования:		
Н ₂ О, Дж/моль	– $237,35 \cdot 10^3$	– $157,84 \cdot 10^3$
ОН ⁻ , Дж/(г · ион)	– $157,40 \cdot 10^3$	-25,54 $\cdot 10^3$
Плотность, г/см ³	1,0	1,4
Относительная диэлектрическая проницаемость при 25 °С	78,54	-20

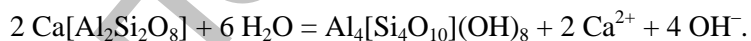
Например, связанная вода более агрессивна, так как имеет рН 3,6, а окислительно-восстановительный потенциал при повышенной плотности отрицательный. Свободная вода представляет собой нейтральный и активный растворитель.

Благодаря большому дипольному моменту вследствие хорошо выраженной полярности вода обладает большой ионизирующей способностью и считается идеальным растворителем, в котором встречаются в какой-то мере все известные на Земле вещества или продукты их взаимодействия.

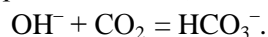
Рост температуры ослабляет структуру воды, а рост давления – усиливает ее. Граничные значения температуры, при которых происходит структурная смена воды, по Л. Н. Овчинникову и В. А. Масалович: 0 °С, 4 °, 40 °, 85 °, 165 °, 225 °, 340 °, более 400 °С. Граница зоны гипергенеза связана с температурой 40 °С, выше которой выделяется зона гидротермальных процессов. В жидком состоянии чистая вода не может быть при температуре выше 374,1 °С, а сильно минерализованная – выше 450 °С. При температуре выше 450 °С вода переходит в газовое состояние, однако при высоком давлении водяной пар ведет себя как жидкая вода, а молекула ее ассоциирована. Такие газowo-жидкие растворы относят к флюидам.

Рыхлосвязанная вода в порах горных пород называется *поровым раствором*. При тектонических движениях поровые воды отжимаются из пород или втягиваются в породу. С этим явлением связано формирование химического состава подземных вод, рудообразования, нефте- и газообразования.

С *разложением и синтезом воды* связаны преобразования пород и минералов. Взаимодействие воды с породами приводит к разложению ее молекул и связыванию их частей разными минералами – глинами и карбонатами:



Гидроксил с CO_2 , растворенным в воде, дает HCO_3^- :



Гидрокарбонат участвует в образовании карбонатов:



Разложение воды протекает также под воздействием радиации (*радиолиз*). Синтез воды характерен для зоны метаморфизма и делает ее агрессивной. Это приводит к выщелачиванию пород. Агрессивность воды

повышается под воздействием растворенных в ней газов: O_2 , CO_2 , H_2S и др. В зоне гипергенеза в водах преобладают Ca , Mg , Na , HCO_3 , SO_4 , Cl .

Большинство металлов в воде находится в форме гидроксокомплексов, полимерных ионов, комплексных соединений с анионами. В воде мигрируют недиссоциированные молекулы. Например, в нейтральных водах на один ион Fe^{3+} приходится $3 \cdot 10^5$ ионов $[Fe(OH)]^{2+}$, $6 \cdot 10^6$ ионов $[Fe(OH)_2]^+$ и $9 \cdot 10^6$ ионов $[Fe(OH)_3]^+$.

Геохимия вод невозможна без участия органического вещества. Его ориентировочные запасы в подземных водах составляют более $2,5 \cdot 10^{12}$ т. Это в 10 раз больше запасов нефти и больше в 2,5 раза запасов торфа.

Таким образом, минерализация воды, химический состав, температура, давление, pH, Eh, органическое вещество, диэлектрическая проницаемость и другие свойства воды – мощные геохимические факторы, через которые проявляется геохимия гидросферы, влияющая на формирование месторождений.

Химические элементы могут мигрировать в разнообразных формах с водой, которая определяет их способность к концентрации и образованию месторождений полезных ископаемых. В зависимости от формы переноса Н. М. Страхов выделил четыре группы веществ.

К первой группе относятся легкорастворимые соли, представленные хлоридами и сульфатами: NaCl , KCl , MgSO_4 , MgCl_2 , CaSO_4 , CaCl_2 . Они присутствуют в речных водах в виде истинных растворов.

Вторую группу компонентов речного стока образуют карбонаты щелочноземельных металлов CaCO_3 , MgCO_3 , Na_2CO_3 .

Третью группу составляют соединения Fe , Mn , P и некоторых редких элементов (V , Cr , Ni , Co , Cu и др.). Они образуют истинные и коллоидные растворы.

К четвертой группе относятся кварц, силикатные и алюмосиликатные минералы. Растворимость их в воде ничтожна, поэтому переносятся в виде взвеси и грубозернистого материала. Глинистые минералы и цеолиты мигрируют во взвешенном состоянии, расщепляясь на чешуйки.

По подсчетам В. М. Гольдшмидта на каждый квадратный сантиметр поверхности Земли приходится морской воды 278,11 кг, континентального льда – 4,5 кг, пресной воды – 0,1 кг, водяных паров – 0,003 кг.

По химической природе морская вода противоположна речной: в морской воде – $\text{Na} > \text{Mg} > \text{Ca}$ и $\text{Cl} > \text{SO}_4 > \text{CO}_3$; в речной – $\text{Ca} > \text{Na} > \text{Mg}$ и $\text{CO}_3 > \text{SO}_4 > \text{Cl}$. Хлориды морской воды являются конденсатами вулканической деятельности за все время существования Земли. Изотопный состав океанической воды следующий: $\text{H}^1_2\text{O}^{16}$ – 99,4 %; $\text{H}^1_2\text{O}^{18}$ – 0,2; $\text{H}^2_2\text{O}^{18}$ – $n \cdot 10^{-9}$ %.

Существуют значительные отличия отношений распространенности между отдельными элементами, сходными по своей геохимической природе. Например, соотношение $\text{Na} : \text{K}$ в литосфере 1,09, в океане 28; $\text{Sr} : \text{Ba}$ соответственно 1,8 и 266; $\text{Cl} : \text{Br}$ – 81(110) и 292; $\text{Ni} : \text{Co}$ – 3,5 и 20; $\text{Th} : \text{U}$ – 3,4 и 0,017; $\text{Mo} : \text{W}$ – 0,8 и 100. Это свидетельствует о специфике геохимических процессов, которыми характеризуется вода океана (биохимические, сорбционные, щелочно-кислотные и др.). При слабощелочной реакции многие катионы в виде гидроксидов выпадают в осадок, включая распространенные Ca , Mg , Fe^{2+} , Mn . Они образуют легкорастворимые бикарбонаты в присутствии избытка CO_2 . В

океанической воде становятся устойчивыми комплексные карбонатные анионы лантаноидов, актиноидов урана, тория и бериллия.

Большинство щелочных и щелочноземельных элементов присутствуют в океанической воде либо в виде свободных катионов Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , либо в виде не полностью диссоциированных на ионы молекул типа MgSO_4 , CaSO_4 . Многие элементы представлены в виде гидроксидов, сорбированных на частицах тонкой минеральной взвеси. Органические соединения иногда могут играть роль комплексообразователей и удерживать некоторые элементы в растворе.

Галогены находятся в виде элементарных анионов, другие элементы (S, B, P) – в виде оксианионов типа SO_4^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} .

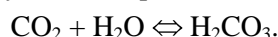
Коэффициенты относительной концентрации, вычисленные для океанической воды по отношению к речной и речной по отношению к океанической и приведенные в табл. 14, показывают, что морские воды больше концентрируют химические элементы, чем речные.

Таблица 14

Коэффициенты концентрации химических элементов в океанической и речной воде (А.П. Виноградов, 1967)

Элемент	Коэффициент концентрации в морской воде	Элемент	Коэффициент концентрации в речной воде
Cl	2969	U	3,0
Na	2301	Ag	1,5
Mg	393	Be	560
K	260	Fe	67
B	230	Zr	52
S	223	Cr	50
Li	150	Pb	30
Rb	100	Al	5
Sr	80	Ti	5
Ca	31	Mn	5
V	30	Ni	2,5
F	26	Si	2
I	25	Co	2
Mo	21	Zn	2
P	7	Th	2
Cs	3,7	Cu	1,7
Br	3,3		

Содержание газов, растворенных в воде, зависит от времени года. Летом воды отдают газы (CO_2, O_2) в атмосферу, зимой – их поглощают. Количество растворенного кислорода зависит от массы живых организмов, поглощающих кислород, и водорослей, его выделяющих. По подсчетам А.П. Виноградова (1967), объем растворенных газов в Мировом океане составляет $4,32 \cdot 10^{24} \text{ см}^3$, что в 3,15 раза превышает весь объем воды в океане ($1,37 \cdot 10^{24} \text{ см}^3$). Пресные воды растворяют в себе больше газов, чем соленые океана. Чем больше атомный вес газа, тем больше его растворимость, поэтому для тяжелых инертных газов океаническая вода служит природным концентратором. С повышением температуры и солености количество растворенных газов убывает. Высокая растворимость CO_2 в воде обусловлена реакцией:



При низких температурах реакция сдвинута вправо.

Время пребывания элементов во взвешенном, ионном состоянии в воде различно. Нахождение натрия сопоставимо с возрастом океана, что указывает на его пониженную реакционную способность. Распространенные К, Са, Mg содержатся около 10^7 лет, Mn – 1400 лет. Наиболее короткое время пребывания имеют Si и Al. Часть кремния захватывается организмами, алюминий осаждается из раствора. Искусственные радиоизотопы цезия и стронция дольше пребывают в воде по сравнению с периодом их полураспада. Металлы из воды удаляются путем осаждения, адсорбции сульфидом железа, оксидом марганца и глинами или в результате деятельности организмов.

Материковые воды (ледники, озерные, болотные, речные, подземные, термальные вулканических областей) в основном формируются за счет атмосферных осадков, часть их инфильтруется, пополняя подземные воды. Они соприкасаются с породами, живыми организмами, атмосферой, поэтому компонентный состав материковых вод аналогичен океаническому, за исключением вод с минимальной минерализацией (пресных) и преобладающих катионов и анионов. Основной химический состав материковых вод *гидрокарбонатно-кальциевый*. Закономерности соотношений химических элементов по материкам близкие. Повышенным содержанием в водах SiO_2 за счет вод зоны экваториальных и тропических лесов выделяются Южная Америка и Африка.

Минерализация материковых вод испытывает сезонные колебания: зимой минерализация выше, чем в период половодий, сезона дождей или

таяния ледника. В зонах избыточного увлажнения воды могут быть ультрапресные. Озера гумидной зоны имеют пресные воды, аридной – соленые, чаще хлоридно-сульфатные. Подземные воды изменяются от пресных до соленых, некоторые бассейны их изолированы водонепроницаемыми осадочными породами и содержат очень мало свободного кислорода.

Грунтовые воды – источник питания многих рек, содержат растворенный кислород, поэтому могут окислять сульфидные руды. Минерализация их повышается в направлении север–юг, соответственно изменяется кислая реакция в тундре на нейтральную и слабощелочную в зоне пустынь.

Под воздействием солнечной радиации воды гидросферы находятся в непрерывном круговороте, поэтому все геосферы Земли связаны между собой. Ежегодно сушу омывает 36380 км³ воды и 1750 м³ тающей ледниковой воды. Ежегодно производится большая геохимическая работа по растворению, переносу и осаждению минеральных и органических компонентов. Океаны являются основной зоной формирования осадочных отложений.

Интенсивность водной миграции и концентрации химических элементов. Для суждения о миграции химических элементов недостаточно информации о содержании их в воде. А. И. Перельман предложил оценивать интенсивность водной миграции на основе расчета ее коэффициента (K_x), который представляет собой отношение содержания элемента в минеральном остатке воды (M_x) к его содержанию в водовмещающих породах или к кларку земной коры (n_x) и с учетом минерализации воды (a):

$$K_x = \frac{M_x \cdot 100}{a \cdot n_x}$$

В трещинных водах гранитоидов (табл. 15) количество Zn, Cu и Mo меньше, чем Si и Ca. Из этого не следует, что микроэлементы мигрируют с меньшей интенсивностью. По величине K_x видно, что Zn мигрирует интенсивнее Si и Cu. Интенсивность миграции Ca почти такая же, как и у Mo, и оба элемента мигрируют несколько слабее Zn. Таким образом, элементы образуют следующий ряд интенсивности миграции: Zn > Ca > Mo > Cu > S.

Таблица 15

**Интенсивность миграции элементов в трещинных водах
гранитоидов (минерализация 0,5 г/л) (А.И. Перельман, 1989)**

Элемент	Гранитоиды, % (n_x)	Воды, г/л (M_x)	K_x
Si	32,0	$1,3 \cdot 10^{-2}$	0,08
Ca	1,60	$7 \cdot 10^{-2}$	8,7
Zn	$6 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	10
Mo	$1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-6}$	8
Cu	$2 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	0,26

Интенсивность миграции химических элементов зависит от многих причин: химической связи и свойств самих элементов, выветривания породы.

С.Л. Шварцев (1978) подсчитал K_x для некоторых распространенных и редких элементов в подземных водах. Наибольшая интенсивность водной миграции у Cl – 644, Br – 203, I – 99; сильная интенсивность у Mo – 4,4, Na – 4,2, Ca – 3,3, Mg – 2,3, F – 1,6, Sr – 1,2. Другие элементы средне- или слабо мигрирующие и имеют величину K_x меньше единицы.

Для материковых кислородных вод с активной циркуляцией А. И. Перельман рассчитал ряды миграции элементов по величине K_x (табл. 16) и объединил их в четыре группы. Отсюда видно, что в состав лишь первой группы с очень сильной миграцией входят типичные анионы.

Таблица 16

**Ряды миграции элементов в зоне гипергенеза
(А. И. Перельман, 1989)**

Интенсивность миграции	K_x	Состав ряда в порядке убывания кларка земной коры
Очень сильная	$n \cdot 10 - n \cdot 100$	S, Cl, B, Br, I
Сильная	$N - n \cdot 10$	Ca, Na, Mg, F, Sr, Zn, U, Mo, Se, Au
Средняя	$0, n - n$	Si, K, Mn, P, Ba, Rb, Ni, Cu, Li, Co, Cs, As, Tl, Ra
Слабая и очень слабая	$0, 0n$ и меньше	Al, Fe, Ti, Zr, Th

В застойных и океанических водах величина K_x используется для определения степени концентрации и рассеяния элементов. Очень сильная и сильная концентрация характерна для Cl, Br и S (табл. 17).

Таблица 17

Интенсивность концентрации и рассеяния элементов в океанических водах (А. И. Перельман, Е. Н. Борисенко, 1989)

Интенсивность концентрации и рассеяния	K_x	Состав ряда в порядке убывания кларка земной коры
Очень сильная концентрация	700–1000000	Cl, Br
Сильная концентрация	20–700	S
Средняя концентрация	1–20	Na, Mg, I, B
Слабое рассеяние	0,05–1,0	Co, K, Sr, Li, Ag, Mo
Сильное рассеяние	0,001–0,05	As, Se, Ni, Zn, Cd, Cu, Hg, Au, U, Rb, Cs, In, Sn, Ge, Sb, V, F, P, W, Bi

Коэффициент водной миграции можно использовать для расчета накопления или рассеяния элемента во времени.

Мировой океан выступает как существенный источник минерального сырья. Его запасы постоянно растут за счет эрозии континентов. Ежегодно в океан попадает ориентировочно 3,3 млрд т твердого вещества, не менее 4 млн т осадков космогенного происхождения. Приток в океан химических элементов больший, чем добывается человеком (Г. В. Лисичкин, 1998).

Соли, извлеченные из вод Мирового океана, покрыли бы материки слоем 200 м. На каждого жителя пришлось бы 1,2 кг золота, 4 млн. т натрия. Почти половину мировой добычи магния Океан дает Почти половину мировой добычи магния (200 тыс. т) и 40 тыс. т брома. Йод извлекают из морских водорослей. Основным технологическим приемом по извлечению элементов из морской воды является сорбция.

Геохимия осадочных пород. Осадочные породы образуются в результате взаимодействия литосферы, атмосферы и живого вещества. Геохимия процесса осадкообразования представлена различными реакциями в присутствии воды. Основная среда осадкообразования – Мировой океан, который дает 70 % всех осадков Земли. Важнейшими параметрами, определяющими химическое осаждение веществ из природных водных растворов, являются концентрация ионов водорода и окислительно-восстановительный потенциал, температура и давление.

В зависимости от изменения рН и Eh выделены четыре группы поведения в воде ионов (В. Крамбейн, Р. Гаррелс (1952):

Соединения, поведение которых не зависит от величин рН и Eh (Na, K, Ca, Mg, Cl, Br, I).

Соединения, поведение которых зависит от величин pH (CO_3 , PO_4).

Соединения, поведение которых зависит от величин Eh (Fe, Mn).

Соединения, поведение которых зависит от величин pH и Eh (S^{2-} , SO_4).

Б. С. Крамбейн и Р. М. Гаррелс предложили геохимическую классификацию осадочных химических отложений, которая учитывает влияние pH и Eh на поведение ионов в морской воде (рис. 18). Ассоциации в прямых скобках относятся к растворам повышенной солености. Под шамозитом подразумеваются осадочные силикаты железа.

На диаграмме выделяются десять полей с указанием приближенных границ для ассоциаций минералов, как наиболее устойчивых для указанных условий. Крупным шрифтом указаны распространенные минералы. В левой части диаграммы формируются поля с кислой средой и восстановительными условиями ниже нуля, в которых отлагается торф и другие органические образования, пирит; в полях с pH 7,0–7,8 в окислительных условиях осаждаются оксиды, гидроксиды и силикаты железа, незначительно кальцит и хемогенный кремнезем. При значениях Eh ниже нуля увеличивается осаждение карбонатов (сидерита), шамозита, а ниже границы сульфат – сульфид преобладают сульфиды во главе с пиритом.

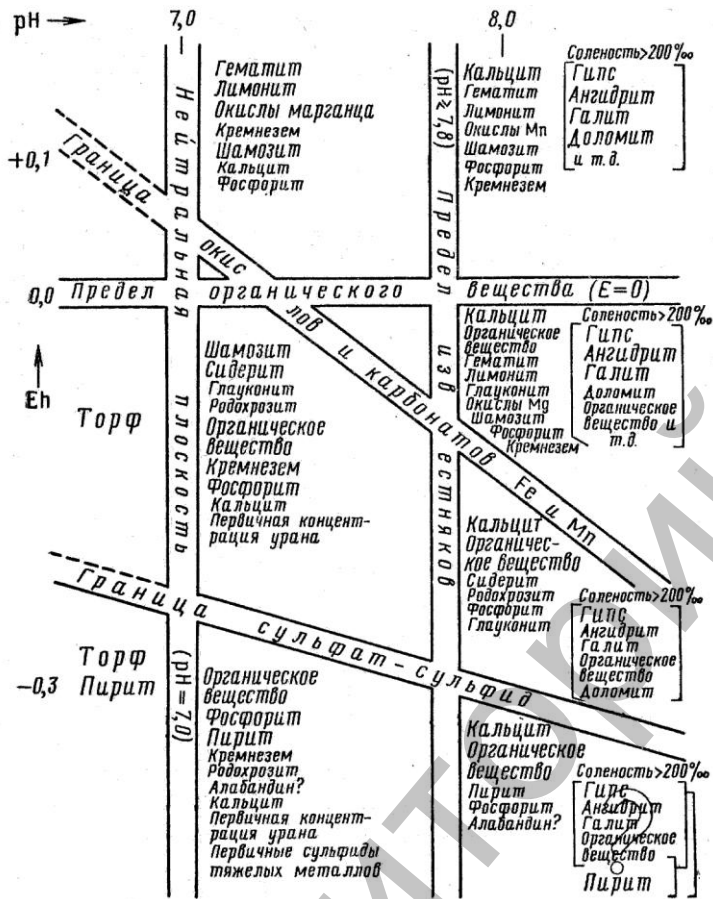


Рис. 18. Конечные ассоциации химических осадков и характерные для них условия среды в зависимости от Eh и pH. (по В. Крамбейну и Р. Гаррелсу, 1952)

В щелочной среде (pH 8,0 и более) ведущими минералами при осаждении выступают карбонаты при разных окислительно-восстановительных условиях. Если соленость воды повышается, то выпадают эвапориты, первичный доломит. В застойных водах при резко восстановительных условиях известняки частично битуминизируются за счет возрастания количества органического вещества, образуется первичный пирит. Приведенные условия осаждения относительны. В пресных озерных водоемах гумидной зоны характерны другие особенности осаждения с образованием сапропеля, детрита, карбонатов, силикатов.

Коллоиды речных вод в океане разрушаются морской водой с участием микроорганизмов. Происходит их коагуляция, слипающиеся частицы опускаются на дно и дают начало морским химическим осадкам в шельфовой зоне. Они образуют зоны отложений в последовательности, указанной на рис. 19.

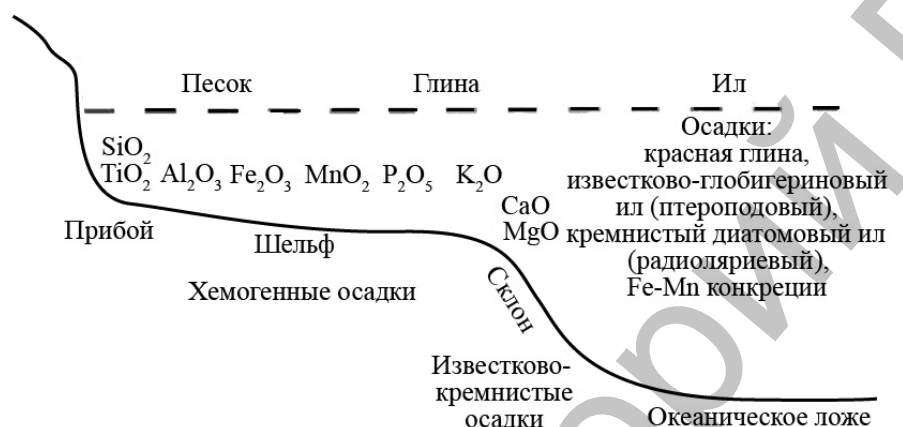


Рис. 19. Образование осадков на дне водоемов (Н.К.Чертко)

В прибрежно-морской зоне кроме кремния и титана могут формироваться *россыти* при выветривании материнских пород и руд. Они представлены местами самородными золотом и платиной, оловом, вольфрамом, ртутью, ниобием, танталом, церием, цирконием. По мере удаления от прибрежной зоны отлагаются *бокситы*, которые сменяются *бурыми железняками*, *марганцевыми рудами*. Перед склоном океанического дна аккумулируются *фосфориты* и *глаукониты*, на склоне – батинальные *известково-кремнистые осадки органического генезиса*. На дне глубоководных впадин, кроме *илов*, образуются *железо-марганцевые конкреции*. В них содержание Mn достигает 50,3 %, Ni – 2,78, Cu – 1,90, Co – 2,53 %, встречаются практически все элементы (табл. 18).

В местах выхода горячих источников (250 °С) встречаются гидротермальные сульфидные постройки, которые содержат Zn – 0,2–50 %, Fe – 31, Cu – 0,2–20% и относительно высокое содержание Ag, Au, Tl, Cd, Hg, Ni, Sn, W, U, V.

Глубже 200 м начинается зона глубоководных (пелагических) осадков, представленных преимущественно илами в сочетании с железомарганцевыми конкрециями и сульфидными отложениями. Синий и зеленый или имеют сходный химический состав: SiO_2 – 57,08; Al_2O_3 – 17,22; Fe_2O_3 – 5,07; FeO – 2,30; K_2O – 2,25; MgO – 2,17; CaO – 2,04; TiO_2 – 1,27; Na_2O – 1,05; P_2O_5 – 0,21; MnO – 0,12.

Таблица 18

**Химический состав конкреций Мирового океана
(Г. Н. Батурин, 2002), %**

Элемент	Пределы колебаний	Тихий	Индийский	Атлантический	Моря	Глубоководные осадки
Mn	0,04 – 50,3	21,6	15,25	13,25	5,3	0,3
Fe	0,3 – 50,0	10,4	14,2	17,0	19,1	3,8
Ni	0,08 – 2,48	0,9	0,43	0,32	0,015	0,010
Cu	0,003 – 1,90	0,6	0,25	0,13	0,003	0,024
Co	0,001 – 2,53	0,26	0,21	0,27	0,01	0,006
Zn	0,01 – 9,0	0,11	0,149	0,123	0,01	0,013
Pb	0,01 – 7,5	0,074	0,1	0,14	0,003	0,004
Mo	0,0007 – 0,22	0,04	0,03	0,037	0,01	0,001
V	0,001 – 0,5	0,05	0,049	0,06	0,035	0,01
Ti	0,01 – 8,90	0,73	0,62	0,42	0,23	0,26

Среди глубоководных осадков (ила) преобладают отложения органического генезиса: остатки планктона, морской флоры и фауны. Осадки этого типа представлены глобигериновым, птероподовым и коралловым илами, кремнистые – радиоляриевыми и диатомовыми илами. Глобигериновый ил имеет высокое содержание карбонатов (56,59–80,23 %). В радиоляриевом иле преобладает кремний (SiO_2 – 52,86 %), алюминий (Al_2O_3 – 22,28), железо (Fe_2O_3 – 7,50), меньше магния (MgO – 3,34), кальция (CaO – 1,85), натрия (Na_2O – 1,08), калия (K_2O – 0,39 %). Диатомовый ил распространен в полярных акваториях в водах с пониженной температурой и соленостью. В химическом составе ила преобладает SiO_2 (69,72 %), CaCO_3 (19,29), меньше встречается MgCO_3 (1,13), Al_2O_3 (0,55), Fe_2O_3 (0,29), $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_3$ (0,41), CaSO_4 (0,29 %).

Океанические илы занимают более половины поверхности дна океана. Основная часть их представлена тонкодисперсными минералами. В пелагических осадках концентрируется Mn, Ni, Cu, Co, Pb, Mo, Yb, Y, La,

Sc, В примерно на порядок выше, чем в литосфере. Отмечается тенденция резкого увеличения концентрации F, Cl, Br, I, Te, As, основным источником которых являются преимущественно вулканические эманации на дне океана. Коллоидные терригенные частицы сорбируют Na, Ca, Mg, Cu, Ni, Co, Mo, P, Pb, Zn и др. В роли коагулянтов выступают Fe и Mn. Чем больше акватория океанического бассейна, тем интенсивнее накапливаются в пелагических илах эти элементы и могут быть потенциально рудными образованиями.

Продукты выветривания на континенте, осадки морей и океанов могут являться исходным веществом для формирования месторождений полезных ископаемых осадочного происхождения при наличии геохимических барьеров. В. М. Гольдшмидт в 1933 г. выделил следующие осадочные отложения зоны гипергенеза: резидюаты, гидролизаты, оксидаты, фосфориты и глаукониты, карбонаты, сульфаты, эвапориты. Рассмотрим ниже их геохимию.

Геохимия остаточных продуктов (резидюаты). Остаточные продукты после выветривания пород представлены трудноразлагаемыми минералами: SiO_2 , ZrSiO_4 , FeTiO_3 , TiO_2 , SnO_2 и др. Они могут переноситься механически водными потоками, сортируясь по размеру обломков, удельному весу в виде россыпей, участвовать в формировании коры выветривания.

Состав коры выветривания зависит от химического состава исходной породы, природных условий, геохимических процессов. Это преимущественно кремнисто-глинистые образования с гидроксидами Fe и Al. В вертикальном профиле коры выветривания выражена зональность: вверху залегают нерастворимые минералы – конечные продукты разложения породы (каолинит, хлорит, тальк), глубже – гидрослюды, серицит, бастит, ниже – неизменные минералы первичных пород. Исследователи отмечают четыре эпохи мощного развития коры выветривания: послепархейскую, додевонскую, мезозойскую, верхнетретичную. Они бывают двух типов в зависимости от химического состава – *остаточными* с отложением продуктов разложения на месте бывшей породы; *перемытыми* – с некоторым выносом и привносом вещества.

Согласно А. Д. Архангельскому, массовое отложение кремнезема происходило в те геологические эпохи, когда была максимальная

Отформатировано: По ширине,
Отступ: Первая строка: 0,95 см

пенепленизация суши в умеренных климатических условиях. С кремнеземом может накапливаться органическое вещество.

Геохимия гидролизатов. Для гидролизатов характерно накопление алюминия, а соотношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ меньше 1. Такие породы называют аллитными, которые служат основой формирования. Для образования бокситов необходим климат с влажным периодом в течение года. В это время происходит вынос продуктов выветривания: бикарбонатов, оснований, растворимых щелочных силикатов и некоторой части щелочных алюмосиликатов.

Платформенные бокситы, по Л. Б. Рухину, связаны с континентальными отложениями и преобладанием $\text{Al}(\text{OH})_3$. Бокситы в морях образуются в прибрежно-морских условиях и приурочены к карбонатным толщам в форме AlO_2H . Бокситы по химическому составу изменчивы. Содержание главных элементов в них следующее: Al_2O_3 (30–62,7 %), Fe_2O_3 (6–46), TiO_2 (1–10), SiO_2 (0,5–15), H_2O (11–21 %). Главные минералы боксита: моноклиальный гиббсит $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, или гидраргиллит, триклинный байерит $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$, моноклинный тучанит $2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ромбический диаспор $\alpha\text{-AlO}_2\text{H}$ и его диморфная ромбическая разность $\gamma\text{-AlO}_2\text{H}$.

Известны следующие эпохи бокситообразования: докембрий, нижний и средний кембрий, граница нижнего и среднего девона, нижний карбон, триас, с верхней юры до верхнего мела, палеоген.

Бокситы подвергаются эпигенетическим, метасоматическим и метаморфическим процессам, в ходе которых происходит их дегидратация, окремнение, хлоритизация, привнос фосфора, щелочей и карбонатов.

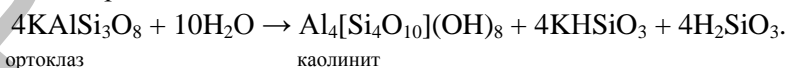
Геохимия оксидатов. Оксидаты – осадки, образовавшиеся при окислении низковалентных соединений. Наиболее распространенные оксидаты представлены осадочными рудами железа и марганца. Для их отложения в континентальных условиях наиболее благоприятным является влажный умеренный климат средних широт (лагунные и озерно-болотные руды). Железо переносится водными растворами в виде иона Fe^{2+} и соединений Fe^{3+} . В присутствии органических и гумусовых кислот при pH менее 5,5 ион Fe^{3+} легко переходит в комплексный анион, щелочные соли которого достаточно хорошо растворимы. Железоорганические комплексы окисляются и образуют рыжие пленки гидроксида железа на поверхности минералов.

Главная масса рудного железа земной коры экзогенного генезиса, куда может входить гипогенное железо в результате эрозии изверженных пород. Природные гидрооксиды железа осадочных месторождений следующие: гетит $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ ромбической сингонии; гидрогетит имеет тот же состав, что и гетит, но с избыточным количеством воды до (10–12 %), он образует основную массу бурых железняков или лимонитов; лепидокрокит $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$ – ромбический минерал; гидрогематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ обладает структурой гематита. Выделены геологические эпохи осадочного накопления железа, начиная с архея: нижнекембрийская, нижнеордовикская, нижний силур, верхний карбон, юра, эоцен, плиоцен.

Марганец переносится бикарбонатными растворами в виде иона Mn^{2+} . При одноименных зарядах частиц марганец и железо разделяются в породах, при разноименных – взаимно осаждают друг друга с образованием бурого железняка, содержащего до 10–18 % MnO_2 . Марганец может окисляться до MnO_2 только в щелочной среде, окисление Fe^{2+} может происходить в щелочной и кислой среде. Наиболее распространены марганцевые руды осадочных пород морского происхождения. Ближе к берегу при благоприятных условиях преобладает пиролюзит и псиломелан. Черные руды с Mn^{4+} по мере удаления от берега сменяются манганитовыми с Mn^{3+} . По мере убывания окислительной среды образуются карбонатные руды: родохрозит – MnCO_3 , манганокальцит – $(\text{Mn},\text{Ca})\text{CO}_3$, иногда олигонит – $(\text{Mn},\text{Fe})\text{CO}_3$. На больших глубинах дна океана из морской воды отлагается тонкодисперсный иловатый осадок MnO_2 . Для марганцевых руд характерны Li, Co, Ba, W иногда Tl, Th, Ag, Cd. Наиболее крупные месторождения марганцевых руд относятся к палеогену.

Геохимия глин. Под глинами понимаются рыхлые в основном, гидроалюмосиликатные породы с размерами частиц менее 0,01 мм, среди которых более 30 % имеют диаметр менее 0,001 мм. Они составляют 60 % объема всех осадочных пород и наиболее сложные по своему химико-минералогическому составу, по разнообразию и количеству сорбированных ими редких металлов.

Основной путь образования глин происходит через гидролиз первичных минералов:



Глины формируются также в результате выветривания полевых шпатов на месте залегания материнской породы и состоят из

неразложившихся мелких первичных минералов, т. е. элювиальных остаточных образований.

Еще один путь формирования глин – «оглинивание» бокситов под действием кремнистых растворов, образовавшихся при гидролизе:



Наконец, значительная часть глин создается водно-осадочным путем (осаждение и переотложение). В геосинклиналях глины превращаются в аргиллиты путем уплотнения, пропитки связующим веществом, они частично перекристаллизованы.

По определению И. Конта (1958), глинистые минералы представляют собой водные силикаты со слоистыми и цепочными решетками, состоящими из слоев кремнекислородных тетраэдров, образующих гексаны, и соединенные с октаэдрическими слоями. Они пластичны и высокодисперсны. В учебной и научной литературе приводят химические формулы, отличающиеся между собой, однако основа их везде одинакова: Si, Al, O, OH.

Выделяют следующие характерные группы глинистых минералов:

- монтмориллонитовую (смектиты);
- каолинитовую (кандиты);
- гидрослюдистую;
- вермикулиты;
- хлориты;
- аллофан и аллофаноиды;
- сепиолит и палыгорскит;
- смешанно-слоистую.

К *монтмориллонитовой группе* относятся минералы: монтмориллонит $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; нонтронит $(\text{Fe},\text{Al})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – железистая разновидность монтмориллонита; бейделлит, обогащенный алюминием; сапонит, волконскоит, соконит и гекторит – соответственно разновидности обогащенные магнием, хромом, цинком и литием. Соотношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ от 0,4 до 2,0.

Для образования монтмориллонита наиболее подходят сухой умеренный или теплый климат, нейтральная или щелочная реакция, присутствие в растворе достаточной концентрации Mg, Ca, Fe, отсутствие заметных количеств калия, который привел бы к образованию гидрослюды, преобладание вулканического пепла, карбонатных, основных и ультраосновных пород. С монтмориллонитом ассоциируют гидрослюды, галлуазит, опал, палыгорскит, хлориты, карбонаты.

При увлажнении монтмориллонита значительно увеличивается расстояние между слоями, что позволяет проникать в них катионам, которые могут переходить в необменную форму при высыхании и сближении слоев, т. е. решетка монтмориллонита подвижная. Емкость поглощения составляет 80–120 мэв на 100 г фракции менее 0,001 мм. С органическим веществом образуются водопрочные агрегаты. Минералы группы монтмориллонита часто образуют смешанно-слоистые минералы с гидрослюдой, хлоритом и другими глинистыми минералами.

К *каолиновой группе минералов* принадлежит каолинит $\text{Al}[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$, галлуазит $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, диксит, накрит. Это диоктаэдрические слоистые гидросиликаты.

Каолинит образуется в условиях теплого гумидного климата с кислой средой. В большом количестве каолинит встречается на элювии древних изверженных пород в субтропической и тропической зонах. Ему часто сопутствует кварц, галлуазит, аллофан, гиббсит, гетит. Образуется из полевых шпатов, слюд и других минералов. Емкость поглощения не превышает 25 мэв на 100 г фракции менее 0,001 мм. Он не обладает внутренним кристаллическим набуханием, поэтому сорбирует очень мало ионов. Галлуазит формируется при быстром выветривании, иногда в присутствии нейтрализующихся сульфатных растворов. Возможно образование его при разложении плагиоклазов, амфиболов и хлоритов. Емкость поглощения 40–60 мэв на 100 г фракции 0,001 мм.

Гидрослюды представлены распространенными гидромусковитом (иллитом) $\text{KAl}_2[(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, слюдистым гидробиотитом $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3[(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, глауконитом, реже образуются гидрофлогопит, браммалит (натриевая разновидность иллита), ледикит (аналог иллита). Они имеют диоктаэдрическое строение, за исключением триоктаэдрического ледикита. Источником образования гидрослюд, в основном являются слюды и полевые шпаты, реже другие минералы. Происходит гидролиз слюд и замещение в них щелочей на гидроксоний. При биохимическом разрушении гидрослюд образуются аморфные кремнекислота и полуторные оксиды, которые могут образовывать минералы типа аллофана. Из гидрослюд выщелачивается калий, магний и другие элементы.

Для образования гидрослюд подходят континентальные условия во влажном холодном и умеренно холодном климате; вместе с хлоритом осадочного происхождения они преобладают в морских отложениях и

современных осадках морей. В более древних осадках иллит ассоциирует с хлоритом, монтмориллонитом, опалом, палыгорскитом, фосфоритом, гипсом, оксидами марганца. Растворы должны содержать повышенное количество калия.

Гидрослюды относятся к минералам со слаборасширяющейся решеткой. Избыточный заряд располагается на поверхности структурного слоя. Обменным является калий, содержание которого достигает 5–8 %. Емкость поглощения гидрослюд достигает 45–50 мэкв на 100 г фракции менее 0,001 мм.

Вермикулит («червячок») получил свое название вследствие расслаивания и скручивания в удлиненные червеобразные палочки и столбики при нагревании. Он удерживает повышенное количество магния (MgO 14–25 %). Отношение $\text{SiO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3 = 3$. Решетка трехслойная (триоктаэдрическая). Между слоями находятся вода и обменные основания, расстояние между пакетами при увлажнении увеличивается и поэтому повышается емкость обмена до 100 мэкв на 100 г фракции менее 0,001 мм. Вермикулит образуется в гипергенных и гидротермальных условиях из биотита, хлорита, флогопита и др. Входит в состав смешанно-слоистых минералов со слюдами и гидрослюдами.

Хлориты относятся к водным силикатам алюминия, магния, железа, хрома. По условиям образования могут быть первичными и вторичными минералами. Структура слоистая. Кристаллическая решетка состоит из чередования слоев слюдяного и бруситового типов, поэтому их можно считать смешанно-слоистыми минералами. Хлориты имеют форму оолитов и хрупких чешуек, окраска зеленая. Представители хлоритов: клинохлор, прохлорит, шамозит.

Аллофан и *аллофаноиды* синтезируются в результате взаимодействия кремнекислоты и гидроксида алюминия, образовавшихся при разрушении первичных и вторичных минералов или из золы растительных остатков. Общий вид формулы $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Отношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{--}4$ для аллофана и 0,4–2,0 для аллофаноидов. Аллофаны встречаются в зоне окисления сульфидных месторождений. Аллофаноиды приближаются по свойствам к галлуазиту. Известны лишь в докайнозойских породах.

Сепиолит ($3 \text{MgO} \cdot 4 \text{SiO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) является магниальным алюмосиликатом, а *палыгорскит* ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) – алюминий-магниальный алюмосиликатом. Они имеют цепочную структуру. Решетка не набухает при увлажнении.

Сепиолит обнаружен в ассоциации с магнезитом, доломитом и опалом в осадочных породах. Образуется из серпентинов и вермикулита. Пальгорскит формируется при выветривании пироксенов и амфиболов, обогащенных магнием.

Смешанно-слоистые минералы состоят из слоев различных индивидуальных минералов. Их называют по смеси индивидуальных образований независимо от природы связи между минералами, например, гидрослюдисто-монтмориллонитовая ассоциация.

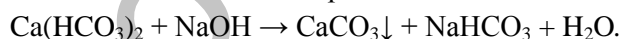
Геохимия фосфатных пород. Для фосфоритов характерна периодичность в накоплении, фосфаты встречаются в отложениях почти всех геологических периодов от протерозоя до плиоцена с отдельными эпохами максимального накопления. Размеры месторождений увеличиваются от более древних к более молодым отложениям.

Платформенные пластовые фосфориты залегают в глинисто-песчаных, реже карбонатных породах. В них часто встречается глауконит. Фосфатизация наступает после трансгрессии моря.

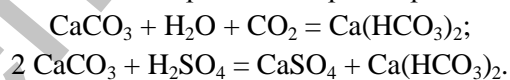
Морские фосфориты чаще залегают в кремнисто-карбонатных породах без глауконита. Залегание пластовое с высоким содержанием фосфора. Иногда наблюдается замещение фосфоритом вмещающих известняков. Этому способствует CO_2 , который выделяется из воды.

Фосфориты, обогащенные органическим веществом, темного цвета и концентрируют уран (U_2O и $n\text{UO}_3$). С фосфатами уран может образовывать труднорастворимый $\text{U}_3(\text{PO}_4)_4$. Фосфориты содержат другие элементы (Sr, V, Cr, Pb, Cu, Zn, Ni, Co, Zr, Mo, TR, Be, Sc) в концентрациях 0,0001–0,1 %. Их состав зависит от металлогении района.

Геохимия карбонатов. Осаждение карбонатов кальция и магния происходит в условиях слабощелочной среды:



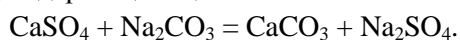
Присутствие CO_2 и более сильных кислот приводит к растворению карбонатов кальция и магния и образованию растворимых бикарбонатов:



В протерозойской атмосфере содержание CO_2 было высоким, поэтому образование известняков начинается с позднего докембрия. Эпохами наиболее интенсивного формирования известняков были силурийская, каменноугольная и верхнемеловая. Древние карбонаты удерживают больше магния. Морские карбонатные формации характеризуются

мощностью до нескольких сотен метров по сравнению с платформенными и часто залегают совместно с глинистыми, иногда с кремнистыми образованиями.

В образовании карбонатных пород участвуют следующие важнейшие процессы: *биогенная концентрация* (из отмерших известковых раковин, водорослей, коралловых рифов, фораминифер и др.); *хемогенное осаждение*; *механическое отложение* в условиях аридного щелочного выветривания; *метасоматическое замещение*, например, гипса под действием растворов, содержащих щелочные компоненты:



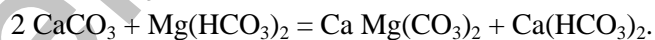
Осаждению CaCO_3 способствуют: повышение температуры и солёности воды; понижение давления; передвижение, испарение и перенасыщение воды $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$; ощелачивание раствора; восстановительная обстановка.

Препятствует осаждению CaCO_3 повышение содержания CO_2 с понижением температуры или повышением давления, за счёт притока вод с почвенными кислотами или содержащими свободные минеральные кислоты (H_2SO_4 и др.), окислительная обстановка.

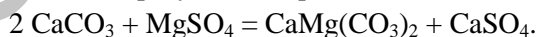
Эпигенетическими процессами в известняках являются *доломитизация, окремнение, ангидритизация, частично фосфатизация и оруденение* – замещение бурым железняком или метасоматическими сульфидами. Дальнейшая эволюция карбонатного процесса приводит к образованию доломитов.

Доломиты характерны для пермского периода (кунгурский ярус) благодаря господствовавшему в то время тропическому климату, сильному испарению, повышению солёности вод, мелководности пермских бассейнов, повышению щёлочности. По С. Г. Вишнякову, все существующие доломиты подразделяются на протогенные (первичные, хемогенные), диагенные, эпигенные.

Диагенные доломиты образуются при взаимодействии свежесосажденного CaCO_3 с солями магния:

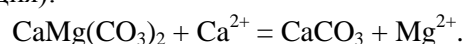


Эпигенные доломиты образуются по реакции:



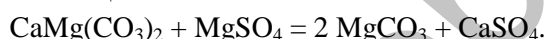
Эта реакция, характерная для природы, объясняет частый парагенезис доломитов с гипсом.

Среди морских доломитов различают пластовые и метасоматические. Они могут подвергаться вторичным процессам (дедоломитизации) либо эпигенетическим выносом из доломита атомов магния, либо привносом кальция (кальцитизация):



Целестин является продуктом испарения из морской воды стронция (8 мг/л), а образование *ратовкита* обусловлено содержанием фтора (1,3 мг/л) в океанической воде. Кроме того, фтор захватывается выпадающим в осадок фосфоритом (фтор-апатит). *Ратовкит* выделяется в сульфатную стадию минералообразования и предшествует выделению целестина.

Последним представителем щелочноземельных карбонатов в истории эволюции карбонатного осадкообразования и по времени своего выделения является *магнезит* (MgCO_3), что объясняется более высокой его растворимостью. Он выпадает из более щелочных растворов, поэтому встречается в составе самых ранних выделений содовых озер. При действии на доломит растворов, обогащенных MgSO_4 , образуется магнезит и ангидрит кальция:

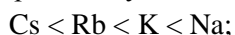


Этим объясняется парагенезис магнезита не только с доломитом, но и с ангидритом и гипсом ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Геохимия сульфатов. Сульфаты образуются в результате окисления сульфидных руд при нахождении их в зоне окисления и выпадения в осадок в аридных зонах из минерализованных грунтовых вод при их испарении или осаждении из раствора некоторых соленых озер. Практически все сульфаты хорошо растворимы и активно мигрируют, формируя иногда химический состав минерализованных вод.

Геохимия эвапоритов. А.Е. Ферсман предложил именовать концентрацию растворимых солей в результате испарения воды *галогенезом*. Продукты галогенеза В.М. Гольдшмидт назвал *эвапоритами*. Они распространены на 1/3 поверхности материков в аридном климате.

На первых этапах осаждаются преимущественно четные и более высоковалентные ионы (Ca^{2+} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}), в растворе накапливаются нечетные и маловалентные (Cl^- , Br^- , I^- , Na^+). По интенсивности накопления элементов А. И. Перельман установил следующие ряды:



С галогенезом в истории Земли связаны образования месторождений солей, формирование подземных рассолов, залежей нефти и газа, другие геохимические процессы. Эпохами наиболее интенсивного накопления солей были нижний кембрий, средний и верхний девон (для Беларуси), с конца нижней перми до начала верхней, триас, верхняя юра, палеоген, неоген.

Различают *морской* и *континентальный галогенез*. Преобладающая масса галогенных пород возникла в водоемах морского происхождения. В последние стадии осаждения солей в осадок выпадают небольшие доли калийных и магниевых солей. Условия образования отложений калийных солей могут быть различны. По М. Г. Валяшко, для образования месторождений необходимо, во-первых, прогрессивное испарение больших, непрерывно пополняющихся масс океанической воды и изоляция главной части маточных растворов от общей массы океанической воды; во-вторых, образование достаточного слоя насыщенных калийными солями рассолов с открытой поверхностью, которые постоянно пополняются. Важнейшие минералы морских эвапоритов представлены в табл. 19.

Таблица 19

Важнейшие минералы морских эвапоритов

Класс	Состояние	Минералы	Кристаллическая формула
Сульфаты	Безводные	Ангидрит	CaSO_4
		Барит	BaSO_4
		Целестин	SrSO_4
	Водные	Кизерит	$\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
		Гипс	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
		Полигалит	$\text{Ca}_2\text{K}_2\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
		Астраханит	$\text{Na}_2\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
		Гексагидрит	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
		Эпсомит	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
		Каинит	$\text{K}_4\text{Mg}_4[\text{ClSO}_4] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$
Галоиды	Безводные	Галит	NaCl
		Сильвин	KCl
		Флюорит	CaF_2
	Водные	Бишофит	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
		Карналит	$\text{KCl} \cdot \text{MgO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

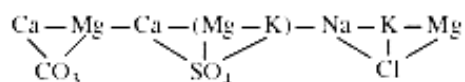
На континентах важнейшими системами галогенеза были соленосные озера, в меньшей мере – солонцы и солончаки. Соленые озера делятся на *содовые, сульфатные и хлоридные*.

В содовом или карбонатном типе озер главные компоненты – CO_3^{2-} , $(\text{HCO}_3)^-$, SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} .

Сульфатный тип озер представлен SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , (K^+) , Mg^{2+} , встречаются ионы CO_3^{2-} , $(\text{HCO}_3)^-$. Среди сульфатных рассолов выделяются два подтипа: сульфатно-натриевый и сульфатно-магниевый.

Главные компоненты хлоридного типа озер – Cl^- , Na^+ , (K^+) , Mg^{2+} , Ca^{2+} , реже встречаются CO_3^{2-} , $(\text{HCO}_3)^-$, SO_4^{2-} .

Последовательность фиксации отдельных элементов при образовании солей может быть представлена следующим рядом (слева направо):



Для каждого из них характерна своя парагенетическая ассоциация макро- и микроэлементов. Вначале осаждаются менее растворимые, затем более растворимые соли (рис. 20).

Калийные соли выпадают в конце процесса. В ходе галогенеза некоторые редкие элементы замещают главные в соляных минералах на основе законов изоморфизма ($\text{Br}^- \rightarrow \text{Cl}^-$; $\text{Rb}^+ \rightarrow \text{K}^+$).

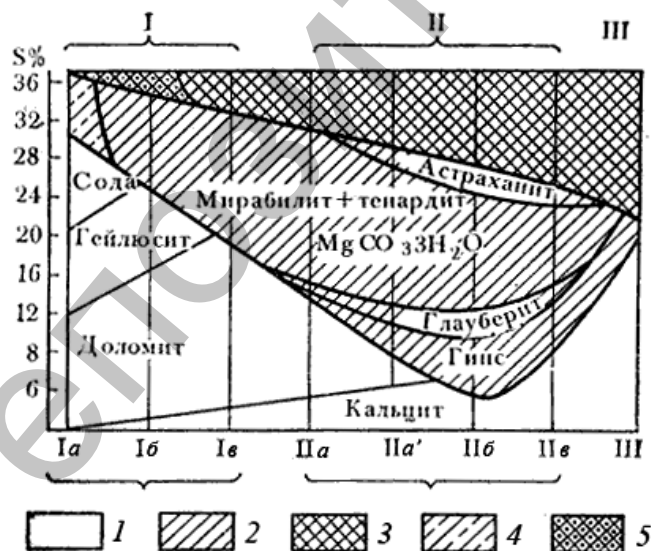


Рис. 20. Общая схема галогенеза в современных озерах засушливой зоны (по Н. М. Страхову)

I – содовые озера (*a* – сильно содовые – $K_c > 30\%$, *b* – умеренно содовые – $K_c 30-3\%$, *в* – слабо содовые – $K_c < 3\%$), *II* – сульфатные озера (*a* – натриево-магниевые, *b* – натриево-магниевые-кальциевые, *в* – магниевые-кальциевые), *III* – хлоридные озера с NaCl, MgCl₂ и CaCl₂; *1* – карбонатная стадия, *2* – сульфатная стадия, *3* – хлоридная стадия, *4* – сульфатные осадки, сильно загрязненные примесями соды, *5* – галит, сильно загрязненный примесями сульфатов натрия. K_c – процентное содержание Na₂CO₃ в солевой массе.

Тяжелые металлы, по И. Ф. Костенко, накапливаются в рассолах (Mo, W, Ag и др.). Галофобные элементы связаны главным образом с нерастворимым остатком и областью сноса. В наиболее концентрированных рассолах накапливаются В, Li, Rb, Cs, Br. В континентальных рифтах в зоне аридного климата разгрузка и испарение термальных вод в депрессиях рельефа приводят к образованию промышленных месторождений В, Li, W, соды (солончак Серлз в Калифорнии). В районах рудных месторождений на испарительном геохимическом барьере накапливаются Zn, Mo, U, Sr, Ba, Li и др. Особенности испарительных аномалий необходимо учитывать при геохимических методах поисков рудных месторождений.

Таким образом, химический состав осадочных пород варьирует больше, чем изверженных, так как они формируются в разнообразных условиях температуры, увлажнения, кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных величин.

10.1. Геохимия атмосферы

На Земле газы образуют самостоятельную оболочку – атмосферу. В земной коре они встречаются в трех формах: свободной; растворимой в воде, расплавах и нефти; адсорбированной и окклюзированной горными породами. Общая масса газов оценивается величиной $8,38 \cdot 10^{15}$ т, из них на массу атмосферы приходится $5,15 \cdot 10^{15}$ т. Относительно массы всей Земли газы составляют всего лишь $9 \cdot 10^{-5}\%$.

Образование и классификация газов. А. И. Перельман (1989) выделил три основные группы процессов образования газов: физико-химическую, биогенную и техногенную.

Физико-химические процессы включают реакции, которые приводят к образованию CO₂, H₂S, водяного пара и других газов. Радиоактивный распад генерирует инертные газы, радиолитиз воды создает химически активные Н⁺ и ОН⁻, космические лучи приводят к образованию ¹⁴C, ³H и других радиоактивных изотопов.

Биогенные процессы (фотосинтез, биохимический) участвуют в образовании O_2 , CO_2 , N_2 , H_2S , CH_4 и других газов.

С техногенными процессами связано поступление в атмосферу CO_2 , CO , оксидов азота, серы, органических летучих соединений (диоксин, бензапирен и др.).

В. В. Белоусов выделял в земной коре газы воздушного, биохимического, химического и радиоактивного происхождения. По этой классификации одни и те же газы могут быть разного происхождения. Например, CO_2 образуется в ходе химических реакций, под воздействием бактерий, в недрах Земли или техногенным путем.

Наиболее удачная классификация А. И. Перельмана, в которой каждый газ занимает свою нишу:

Активные газы. H_2O_2 , NO

I. Неорганические газы:

- окислители (некоторые влияют на pH): O_2 , O_3 , NO_2 , I_2 , H_2O_2 , NO
- восстановители (некоторые влияют на pH): H_2 , H_2S , N_2 , NH_3 , N_2O , CO , Hg , H_2Se .
- полярные газы (влияют на pH, некоторые – на Eh): CO_2 , H_2O , HCl , HF , SO_2 , SO_3 .

Органические газы:

- углеводороды и их производные: CH_4 , C_2H_6 , C_4H_{10} , C_2H_4 .

В. Пассивные (инертные) газы: Ar , He , Ne , Kr , Xe , Rn .

Для магматических и гидротермальных систем необходима особая классификация, так как при высоких температурах увеличивается число газообразных соединений.

Атмосферные газы. Происхождение состава современной атмосферы связано в основном с биогенной миграцией. Тропосфера относится к биокосной системе, однако ведущую роль в ней играют физико-химические и механические процессы, связанные с круговоротом воды и движением воздушных масс.

Основу атмосферы составляют N_2 , O_2 , Ar , CO_2 (99,99 % сухого воздуха). Незначительную примесь в атмосфере составляют углеводороды, озон, водород, инертные газы, пыль различного генезиса, аэроионы, органические летучие соединения (фитонциды, эфирные масла), микроорганизмы. Особое место в циркуляции атмосферы, изменении ее состава выполняет водяной пар.

Общая сумма растворенных веществ в атмосферных водах колеблется в пределах 12 – 550 мг/л. Наиболее минерализованы осадки в аридных зонах. Главные компоненты осадков (Na, Ca, Mg, HCO₃, Cl, SO₄) отличаются по содержанию в зависимости от физико-географических условий.

Состав атмосферных осадков определяют следующие факторы: первичный состав водяных паров, количество примесей в воздухе, количество и частота выпадаемых осадков (высота, направление ветра, погода, температура, форма воды – жидкая, твердая).

В стратосфере и мезосфере под воздействием фотолиза образуется озон (O₂ + O → O₃), который задерживает коротковолновую радиацию Солнца и создает возможность развития жизни на Земле. Общая масса озона невелика и при нормальном давлении (10⁵ Па) составила бы слой мощностью 1,7 – 4,0 мм.

Газы земных недр. Химический состав газов земных недр связан с составом горных пород и термодинамическими условиями их нахождения. В. И. Вернадский отнес их к «подземной атмосфере» и разделил на газы, образование которых связано с высокой температурой, и газы, проникающие в земную кору из атмосферы и мантии. В магматических расплавах многие элементы и соединения переходят в газообразное состояние (летучие компоненты). Через вулканизм происходит дегазация недр.

По оценке В. А. Соколова, общая масса газов осадочных пород 2,1 · 10¹⁴ т, что примерно на порядок меньше, чем масса атмосферы. Основная масса газов сосредоточена в мантии. Содержание газов можно выразить следующим соотношением: атмосфера : литосфера и гидросфера : верхняя мантия как 1:2: 80.

Основные газы осадочных пород: CH₄ – 39 %, CO₂ – 27,4, N₂ – 26, тяжелые углеводороды – 6,4, H₂ – 0,2, H₂S + SO₂ – 0,3 %. В кислой магме гранитного слоя преобладает CO₂ – 83,8 %, далее следуют N₂ – 11, H₂ – 3, H₂S + SO₂ – 2, CH₄ – 0,2%.

С повышением температуры растворимость большинства газов понижается, с увеличением давления – растет. На глубинах, начиная с 2 – 3 км ведущим фактором при растворении газов выступает давление. Если в поверхностных водах растворяется примерно 13 см³/л N₂ и 3 см³/л O₂, то в подземных водах на глубине 1–4 км содержится около 500 см³/л газов, достигая величин 1000 – 1500 см³/л за счет CH₄. Углеводороды лучше

растворяются в нефти. В подземных водах формируются залежи нефтяных газов, поэтому они часто выполняют роль геохимического барьера.

При растворении в газах жидких и твердых веществ образуются *газовые растворы* при условии высокого давления, когда плотность газов сравнима с плотностью жидкости. В сжатых газах механизм растворения практически не отличается от растворения в жидкости, т. е. происходит взаимодействие с молекулами растворителя. В углеводородных газах растворяется нефть и формируются *газоконденсатные залежи*. При выходе этого газа на поверхность из него выделяются жидкие углеводороды.

Водяной пар в недрах Земли хорошо растворяет соединения Zn, W, Cu, Mo и других рудных элементов.

Газы, содержащиеся в закрытых порах и кристаллической решетке минералов, называются *окклюдированными*. Кроме того, горные породы содержат сорбированный газ. Его количество может колебаться от десятых долей до нескольких кубических сантиметров на 1 кг осадочных пород (CO_2 , N_2 , CH_4). Максимальной сорбционной емкостью обладают каменные угли ($n \cdot 10^3 - n \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{кг}$). Другие осадочные породы сорбируют не более $600 \text{ см}^3/\text{кг}$ газов, глины удерживают больше, чем пески и известняки. Органическое вещество увеличивает сорбционную емкость осадочных пород. Более низкая емкость изверженных и метаморфических пород. Сорбция газов растет с увеличением их молекулярной массы: C_3H_8 сорбирует в 10 раз больше, чем CH_4 . С ростом температуры сорбция уменьшается, однако на глубинах существенно влияние давления, поэтому с глубиной ее интенсивность увеличивается. В ходе геологического времени миграция газов изменялась. В эпохи прогибания осадочных толщ в геосинклинальных зонах, передовых прогибах, синеклизах платформ в связи с ростом давления свободные газы растворялись в воде и нефти. В подземных водах возрастала роль диффузии и уменьшалась роль фильтрации. Развивались термокаталитические процессы, формировавшие жидкие и газообразные углеводороды.

В эпохи поднятий в складчатых областях с ростом трещиноватости и тектонических подвижек, с формированием и подновлением разломов резко возрастало значение фильтрации газов. Усиливалось выделение свободных газов из подземных вод и нефти, а жидких и твердых веществ –

из газовых растворов. С рифтогенезом связана миграция газов к земной поверхности.

Газы используются как индикаторы месторождений полезных ископаемых, поэтому разработаны *атмогеохимические методы поисков газов и некоторых металлов*. Таким образом, изучение геохимии газов дает возможность решать теоретические и прикладные аспекты возникающих проблем.

10.3. Геохимия биосферы

Живые организмы в системе сфер Земли образуют *биосферу*. Это понятие было введено французским натуралистом Ж. Б. Ламарком (1744–1829) для обозначения мира живых организмов Земли. Геологическое определение термина биосферы как оболочки Земли было дано Э. Зюссом (1875). Учение о биосфере разработал В. И. Вернадский: это пространство, где присутствуют живые организмы от единичных бактерий до мощных экваториальных лесов с его обитателями. Совокупность организмов, выраженная в единицах массы и энергии, В. И. Вернадский назвал *живым веществом*. Основу живого вещества составляет углерод, обладающий способностью давать бесконечное множество разнообразных химических соединений. Вместе с ним O, N, H образуют основные органические соединения: белки, жиры, углеводы. Если углеводы разных растений имеют одинаковый химический состав, то белки разных организмов никогда не бывают одинакового состава даже у представителей одного и того же вида. Эта специфичность белков определяется тем, что их строение зависит от наследственных свойств клеток организма. Лишь у близнецов состав и строение белковых молекул одинаковы.

В состав живых организмов входят все природные химические элементы. Их делят на структурные (C, H, O, N, P, S, Cl, Na, K, F, Mg, Si, Ca) и биокатализаторы (Fe, Cu, B, Mn, Zn, I, Mo, Co и др.). Несмотря на организационную роль углерода (18 %), живое вещество кислородное (70 %). Роль углерода велика в химических реакциях. Некоторые элементы менее исследованы и их роль в живых организмах не определена.

Живое вещество состоит из преобладающей фитомассы, меньше зоомасса и еще меньше масса микроорганизмов. Зоомасса суши составляет 2–10 % от фитомассы, а фитомасса океана – $1,7 \cdot 10^8$ т (0,007 % от всей фитомассы), зоомасса и микробиомасса – $3,3 \cdot 10^9$ т. По количеству живого вещества на 1 га океан близок к пустыням, за исключением зон

концентрации коралловых рифов, Саргассова моря и зон апвеллинга – подъема поверхностных глубинных вод, богатых биоэлементами.

По образному выражению В. М. Гольдшмидта, если литосферу по массе представить в виде каменной чаши в 13 фунтов, то масса современной гидросферы составит один фунт, атмосферы – вес медной монеты, живого вещества – вес почтовой марки. Однако благодаря ежегодному приросту и отмиранию живое вещество в геохимическом отношении за геологическое время является ведущей силой в концентрации, круговороте и миграции химических элементов.

Кларки живого вещества впервые привел В. И. Вернадский, затем уточнил А. П. Виноградов и дополнил В. В. Добровольский и др.

Обнаружены в организмах без учета точной количественной величины: He, Ne, Ar, Sc, Kr, Nb, Rh, Pd, In, Te, Xe, Ta, Tl, Bi, Th. Не обнаружены в организмах Ru, Hf, Re, Os, Ir, Po, As и в земной коре Tc, At, Fr.

Живое вещество состоит в основном из химических элементов, подвижных в земной коре и почвах. Их кларки уменьшаются с ростом атомной массы, хотя и не отмечено прямой зависимости.

Согласно В. И. Вернадскому, главной особенностью истории живого вещества является образование из газов и превращение после отмирания снова в газы (CO_2 , NH_3 , N_2 , H_2O – водяной пар). Слабоподвижные элементы в земной коре поступают в организм в незначительном количестве. Например, кларк алюминия в литосфере 8 %, а в живом веществе он присутствует в микроколичестве ($5 \cdot 10^{-3}$ %).

Для оценки концентрации элементов в живом веществе А. И. Перельман рекомендует использовать коэффициент *биофильности*. Это отношение кларка элемента в живом веществе к его кларку в земной коре. Наиболее биофильны С (780), N (160), H(70), O (1,5) и Cl (1,1). Остальные элементы имеют биофильность менее единицы. Очень низкая биофильность Fe, Al, Ti.

Растительные организмы в зависимости от семейства и вида концентрируют отдельные химические элементы. Количественно это можно выразить через коэффициент *биологического поглощения* (A_x), который представляет собой отношение содержания элемента в золе к его содержанию в почве (породе). Такие расчеты впервые осуществил Б.Б. Польнов, которые дополнил А.И. Перельман.

Эти средние данные для растений будут отличаться для отдельных видов растений. Например, картофель концентрирует калий, лютик едкий – литий и т.д. Элементы с A_x более единицы относятся к элементам накопления. Микрофлора некоторых рудных месторождений обогащается Cu, Zn, Pb. На этом основан биогеохимический метод поисков месторождений ряда элементов.

В процессе роста и развития живых организмов некоторые элементы концентрируются в телах в виде минералов, которые называют *биолитами*. Таким путем образуется опал диатомовых водорослей, кальцит и арагонит в раковинах, оксалаты и фосфаты в почках и т. д. В больших количествах они дают начало известнякам, доломитам и другим породам биогенного происхождения.

С разложением органических веществ в почве связаны *биогеохимические функции* живого вещества: углекислотная, углеводородная, сероводородная, азотная, окислительная, восстановительная. Основная роль в выполнении этих функций принадлежит микроорганизмам.

Среди органических соединений в осадочных породах насчитывается более 500 видов. Согласно А. Б. Ронову, рассеянное органическое вещество в 200 раз превышает запасы горючих ископаемых. При миграции по порам органическое вещество концентрируется как месторождение. Чем длительнее срок концентрации нефти и газа, тем крупнее месторождение.

Суммарный эффект живого вещества за геологическую историю привел к формированию биогенных (каустобиолитов) и металлических месторождений полезных ископаемых.