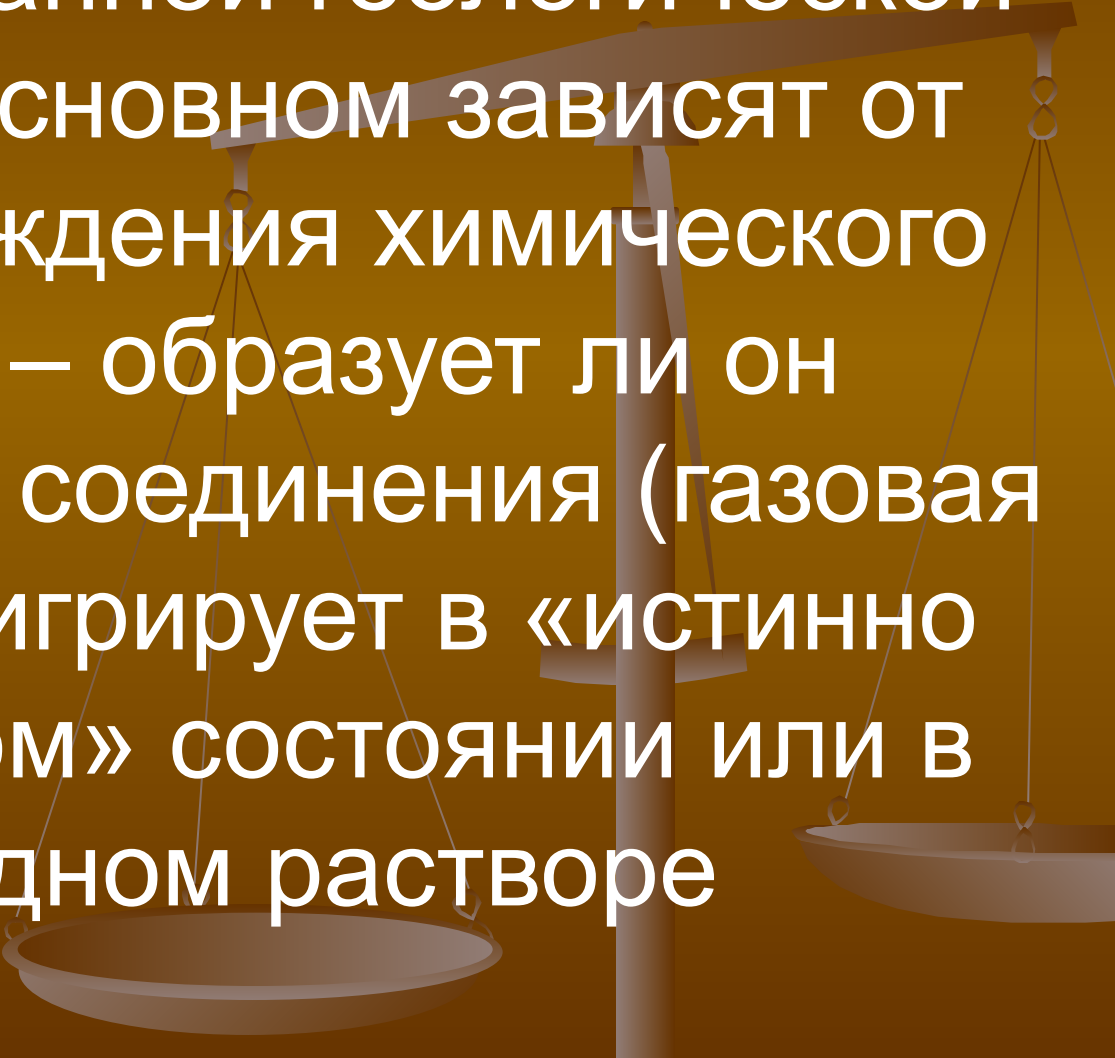


Истинные растворы в геологических процессах

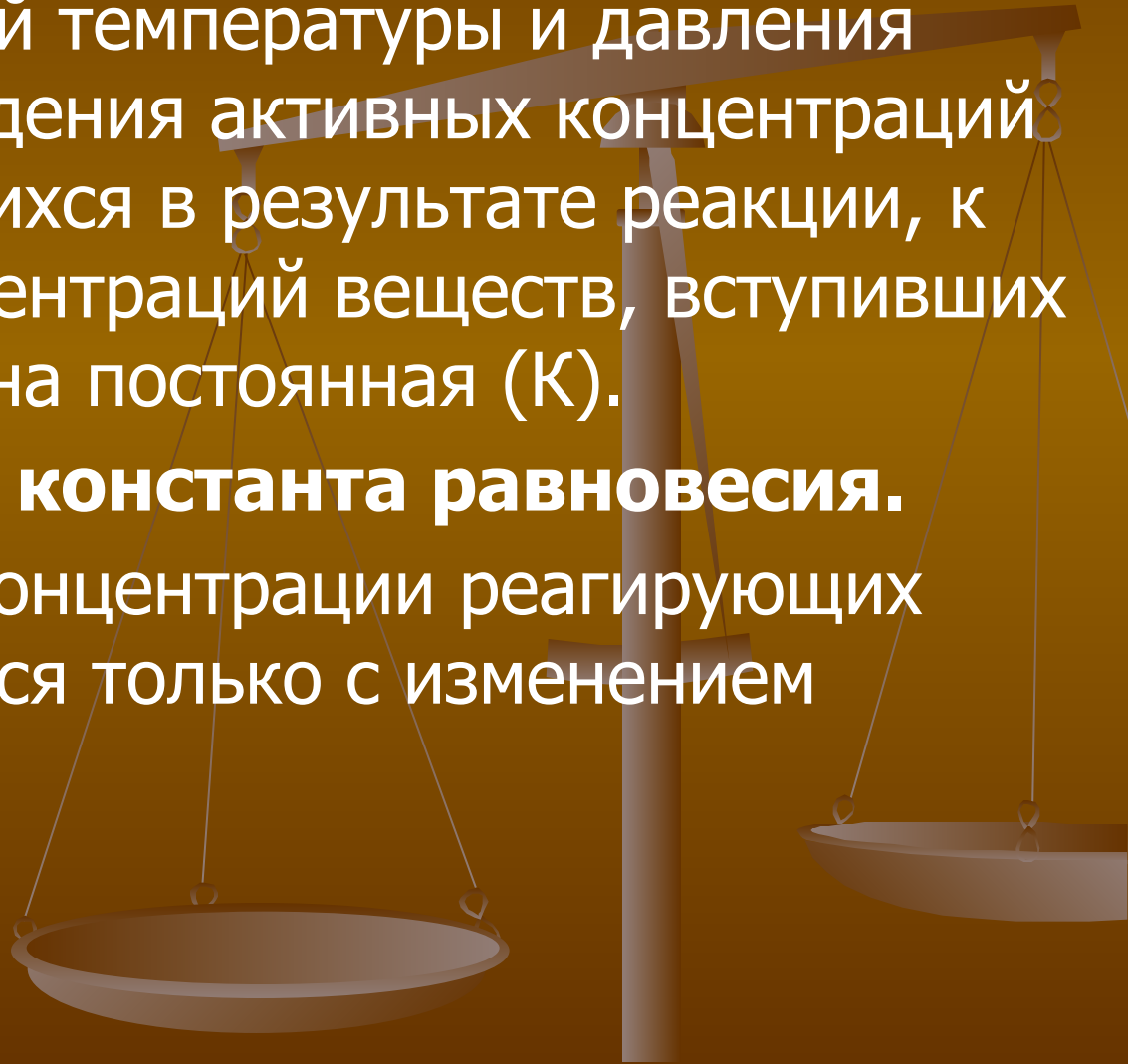


Закономерности физико-химической миграции в данной геологической системе, в основном зависят от формы нахождения химического элемента – образует ли он газообразные соединения (газовая миграция, мигрирует в «истинно растворенном» состоянии или в коллоидном растворе

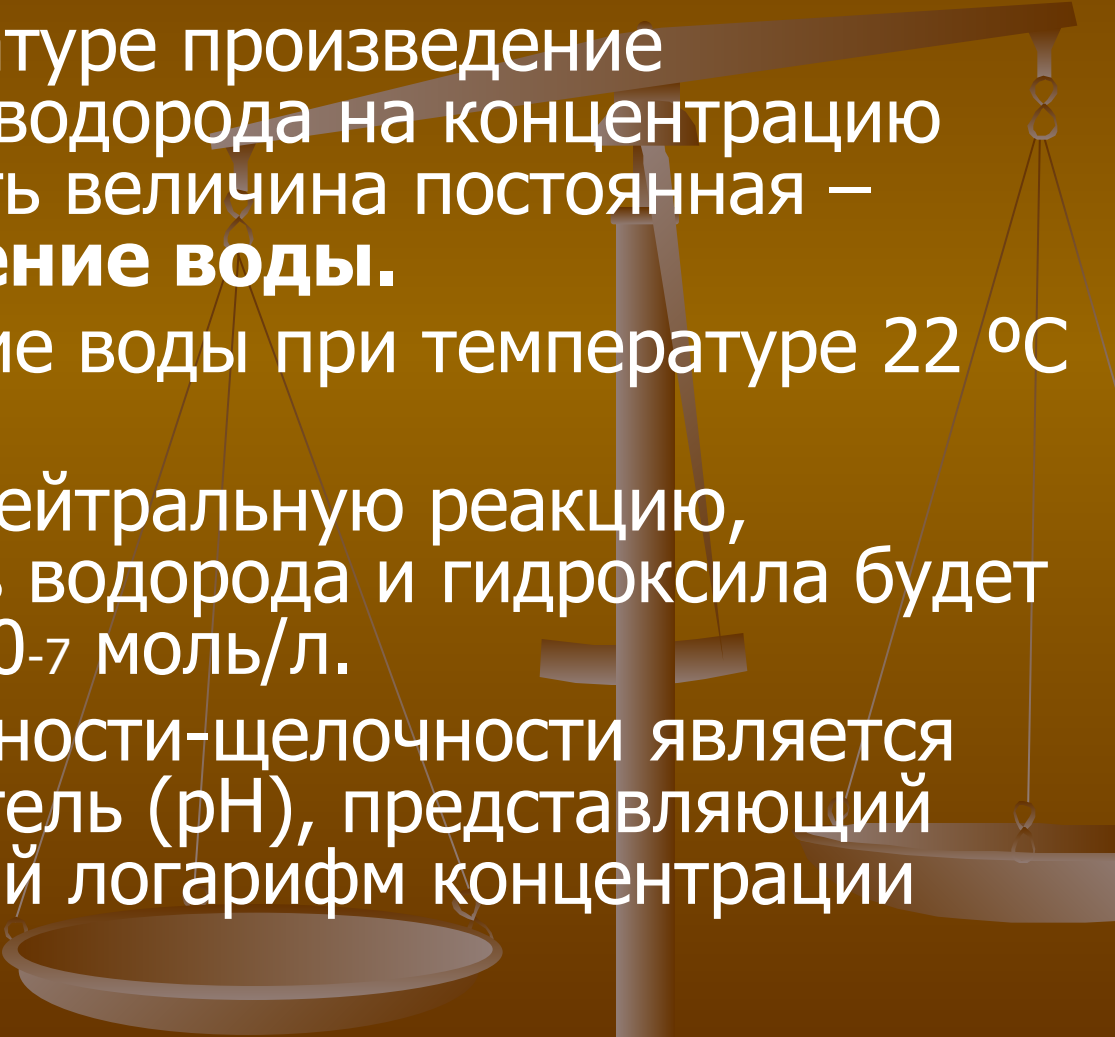


Закон действия масс

- При наступлении химического равновесия в условиях постоянной температуры и давления отношение произведения активных концентраций веществ, образующихся в результате реакции, к произведению концентраций веществ, вступивших в реакцию - величина постоянная (K).
- **Константа K – это константа равновесия.**
- Она не зависит от концентрации реагирующих веществ и изменяется только с изменением температуры



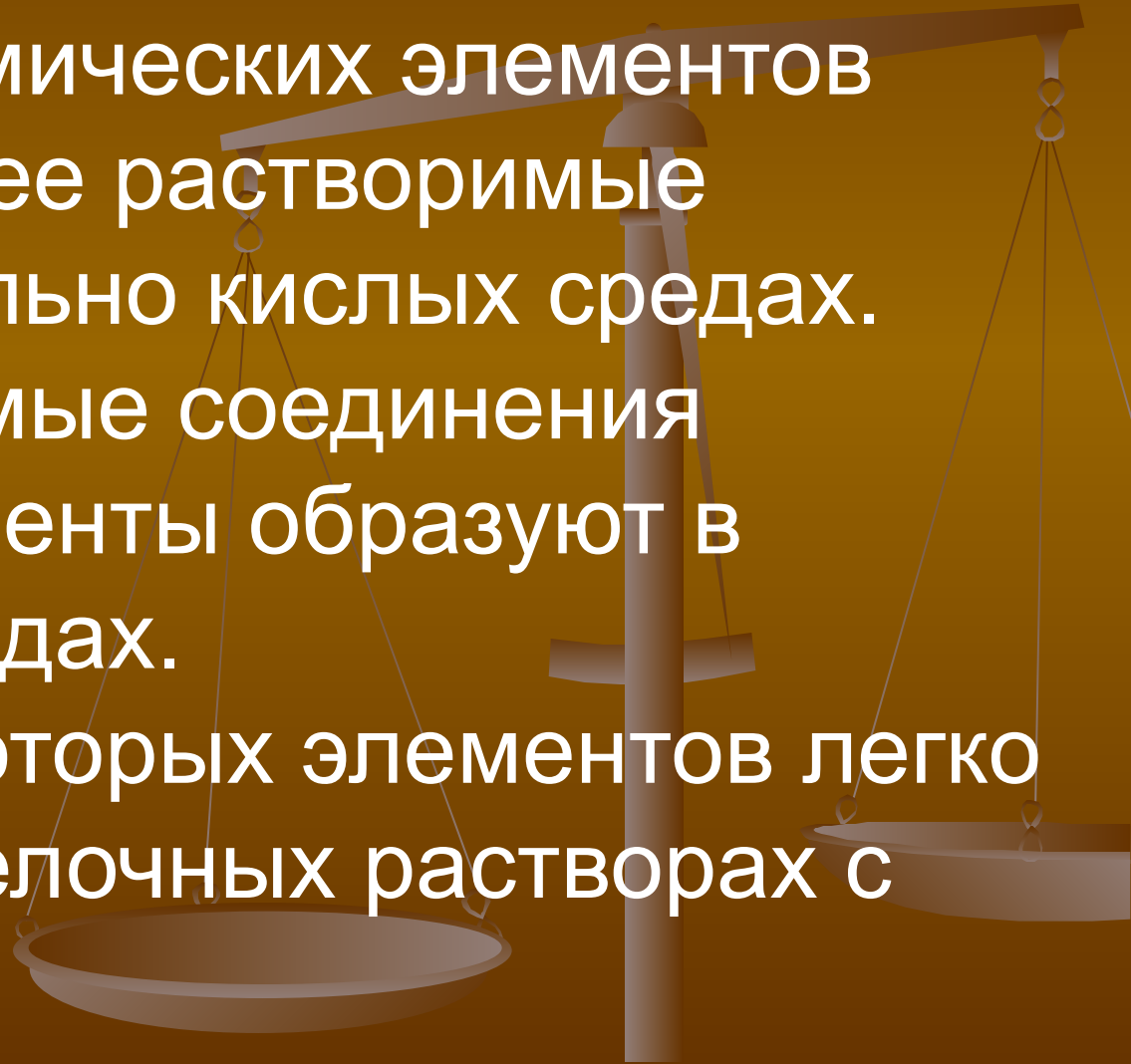
Константа диссоциации воды и pH

- Вода диссоциирует по схеме:
 - $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$.
 - При данной температуре произведение концентрации иона водорода на концентрацию иона гидроксила есть величина постоянная – **ионное произведение воды**.
 - Ионное произведение воды при температуре 22 °C равно 10^{-14} .
 - В водах, имеющих нейтральную реакцию, концентрация ионов водорода и гидроксила будет равная и составит 10^{-7} моль/л.
 - Показателем кислотности-щелочности является водородный показатель (pH), представляющий собой отрицательный логарифм концентрации ионов водорода.
- 

Интенсивность миграции химических элементов зависит от кислотности или щелочности природных вод.

Большинство химических элементов образует наиболее растворимые соединения в сильно кислых средах. Менее растворимые соединения химических элементы образуют в нейтральных средах.

Соединения некоторых элементов легко растворимы в щелочных растворах с рН 9-10.



Величины рН природных вод необходимо учитывать, так как в различных условиях ореолы одного и того же элемента имеют различную протяженность и интенсивность.

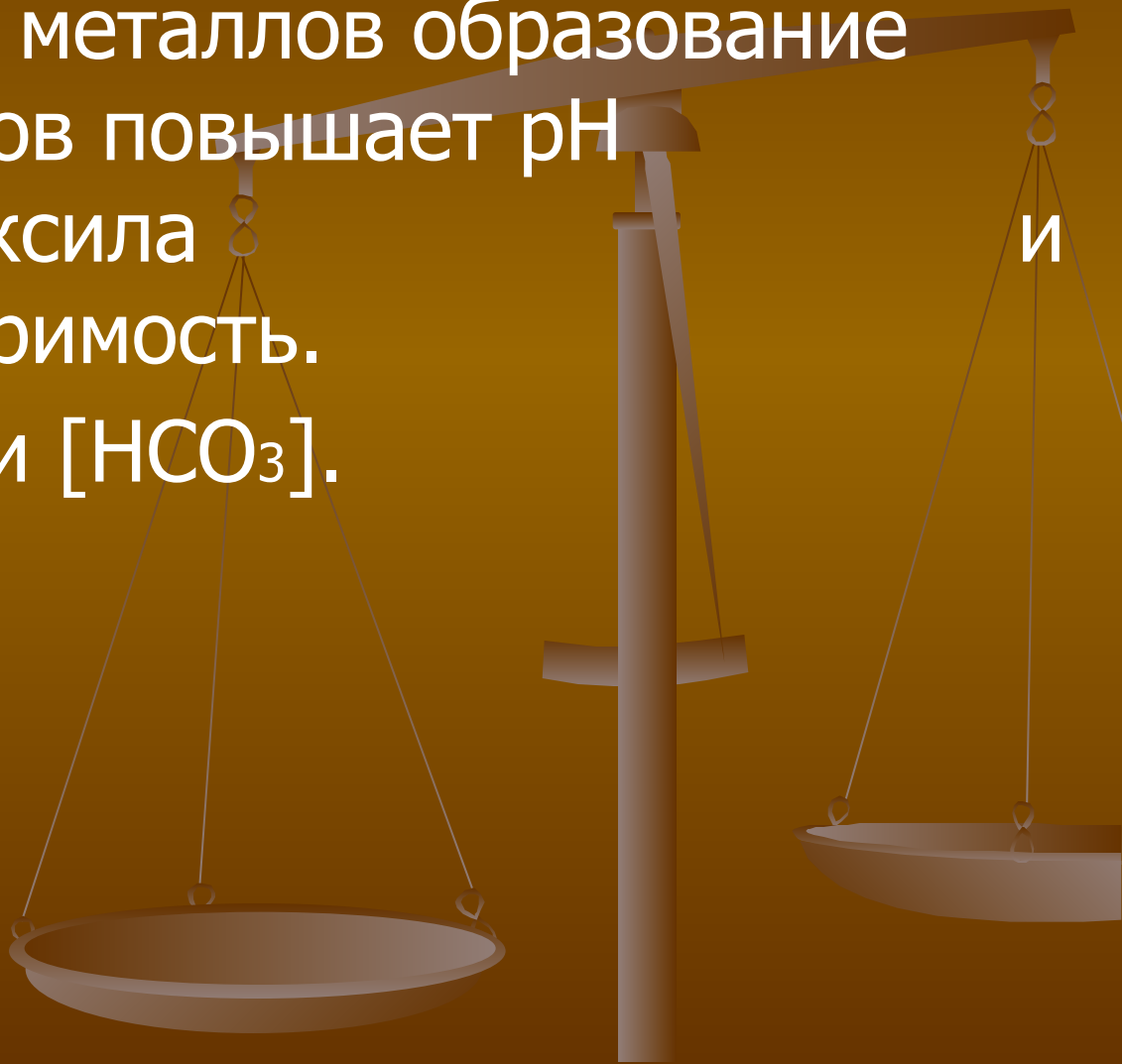
Кислые и слабо кислые воды ($\text{pH} < 6$) благоприятны для миграции кальция, стронция, бария, радия, меди, цинка, кадмия, трехвалентного хрома, двухвалентных железа, марганца и никеля.

В щелочных водах ($\text{pH} > 7$) многие из этих элементов слабо подвижны.

В щелочных водах подвижны шестивалентные хром, селен, молибден, пятивалентные кадмий и мышьяк.

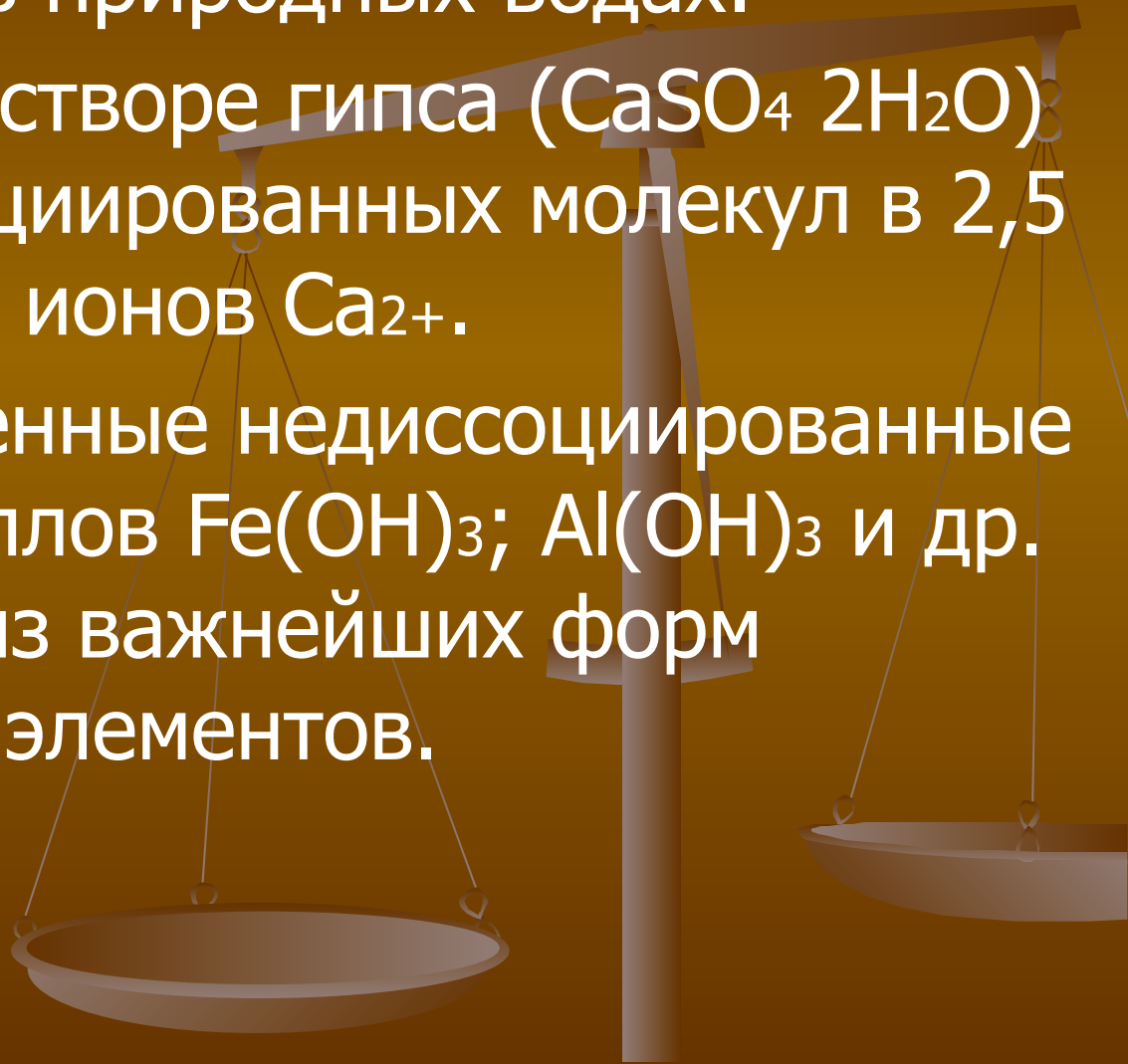
Комплексные ионы

- Для большинства металлов образование комплексных ионов повышает pH осаждения гидроксидов и повышает растворимость.
- Например: $[\text{CO}_3]$ и $[\text{HCO}_3]$.



Недиссоциированные молекулы

- Недиссоциированные молекулы широко распространены в природных водах.
- В насыщенном растворе гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) при 5°C недиссоциированных молекул в 2,5 раза больше, чем ионов Ca^{2+} .
- Истинно растворенные недиссоциированные гидроксиды металлов $\text{Fe}(\text{OH})_3$; $\text{Al}(\text{OH})_3$ и др. являются одной из важнейших форм миграции многих элементов.



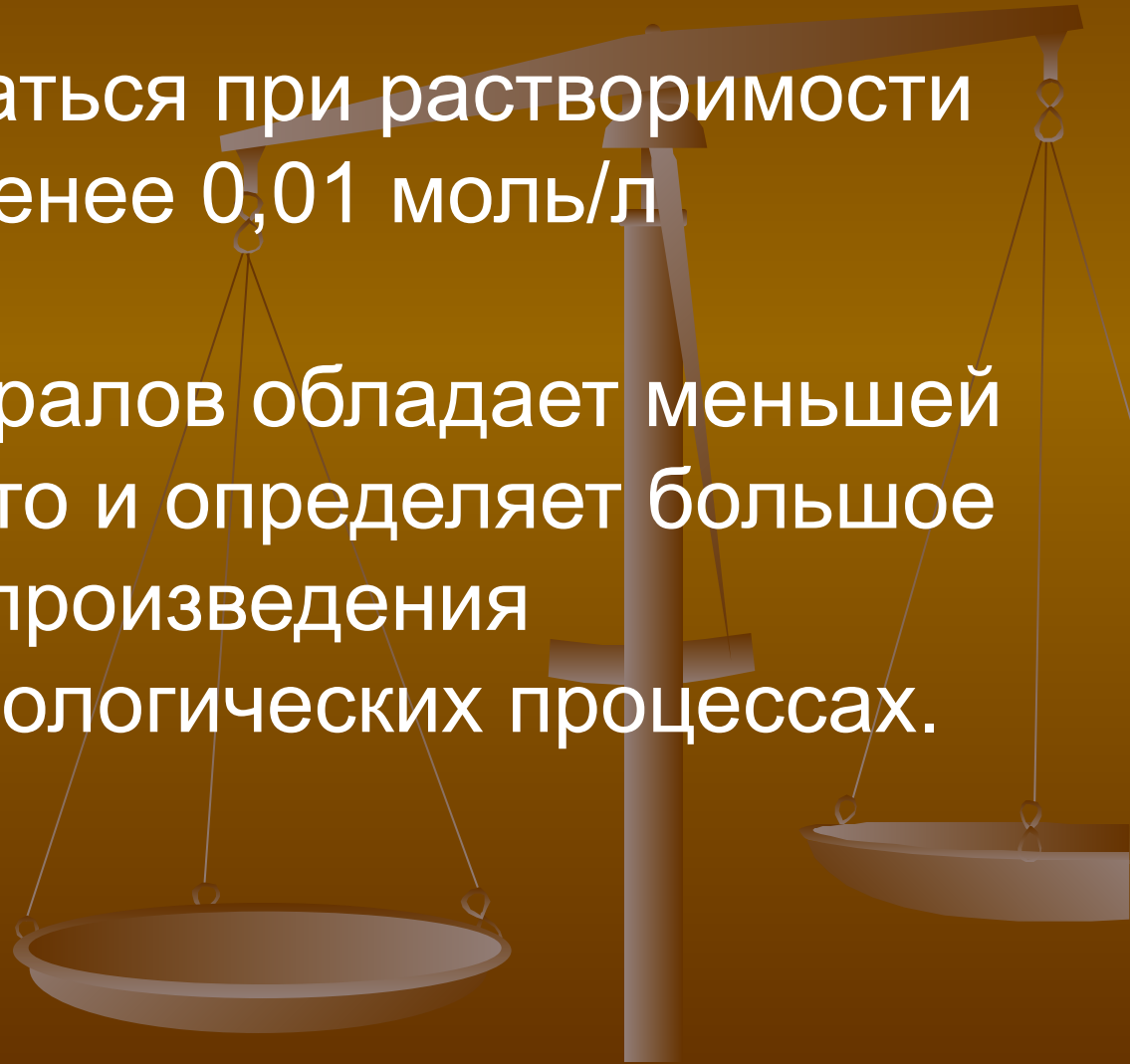
Произведение растворимости

- Если раствор находится в равновесии с осадком трудно растворимой соли, то данный раствор будет насыщенным.
- Произведение молярных концентраций ионов данного минерала в его насыщенном растворе есть величина постоянная – **произведение растворимости**.
- Произведение растворимости постоянна для данной температуры и давления.
- Добавление к солевому раствору другой более растворимой соли, имеющей одноименный ион понижает растворимость первой соли.
- Например, растворимость флюорита (CaF_2) понизится, если к его раствору добавлять раствор гипса (CaSO_4).

К хорошо растворимым веществам правило произведения растворимости количественно не применимо.

Им можно пользоваться при растворимости минерала в воде менее 0,01 моль/л (менее 1 г/л).

Большинство минералов обладает меньшей растворимостью, что и определяет большое значение правила произведения растворимости в геологических процессах.



Ионная сила природных вод

- В природных водах в большинстве случаев взаимодействие ионов создает электрическое поле, понижающее «действующие массы», которые значительно меньше концентраций соответствующих ионов.
- Количество вещества, реально участвующее в реакции – **активная концентрация (активность)**.
- Коэффициент, на который надо умножить концентрацию, чтобы получить активность – **коэффициент активности (f)**. $A=fC$.
- Только в крайне разбавленных растворах коэффициент активности равен 1.

Ионная сила раствора

- О величине электрического поля, определяющего размеры коэффициента активности, дает представление **ионная сила раствора.**

- $\mu = C_1 Z_1 + C_2 Z_2 + \dots / 2$, где

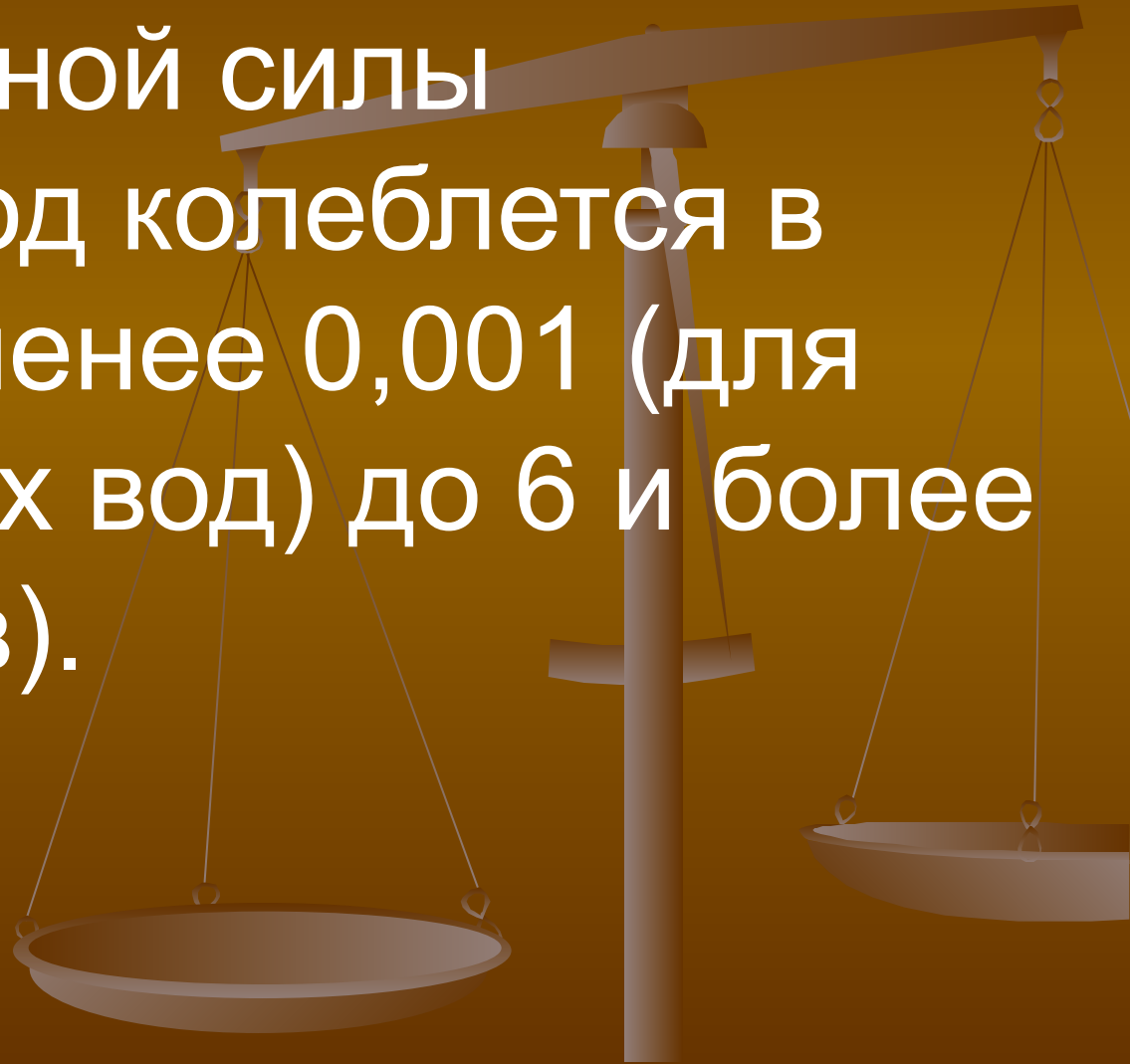
- **C** – молярная концентрация ионов.

- **Z** – валентность ионов.

- В подавляющем большинстве природных вод ионная сила превышает 0,005, и активность не равна концентрации.

- Поэтому при использовании закона действия масс и произведения растворимости нужно использовать не концентрацию ионов, а их активность.

Величина ионной силы природных вод колеблется в пределах от менее 0,001 (для ультрапресных вод) до 6 и более (для рассолов).



Природные воды первого типа

- Это ультрапресные – ненасыщенные воды.
- Произведение растворимости в них для подавляющего большинства соединений не достигается.
- Поэтому извлечение элементов из таких вод происходит не в ходе выпадения в осадок трудно растворимых минералов, а в результате адсорбции, других коллоидных явлений и поглощения элементов живым веществом.
- Ионная сила этих не превышает 0,001-0,002.
- Ею можно пренебречь.
- Эти воды резко неравновесны по отношению к природе.
- К ним относятся поверхностные и грунтовые воды тундры, тайги, влажных тропиков, высокогорий.

Природные воды второго типа

- Не подчиняются законам идеальных растворов.
- К ним применимо правило ионной силы.
- В этих водах активность ниже концентрации.
- Воды этого типа подразделяются на два подтипа.



К первому подтипу относятся гидрокарбонатно-кальциевые и гидрокарбонатно-натриевые маломинерализованные воды.

Их минерализация обычно не превышает 0,5 г/л.

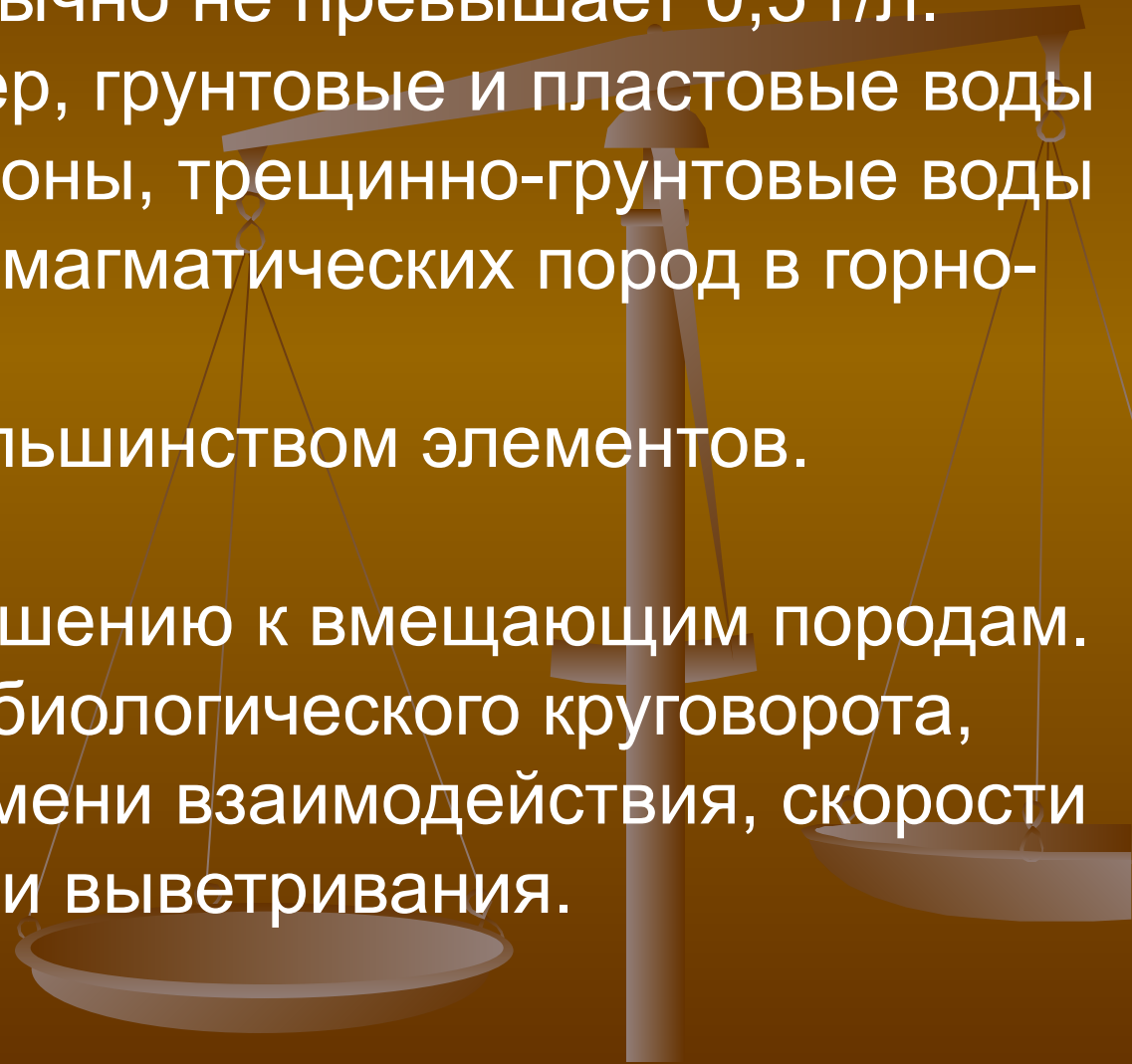
Это воды пресных озер, грунтовые и пластовые воды южной части лесной зоны, трещинно-грунтовые воды гранитоидов и других магматических пород в горно-степных районах.

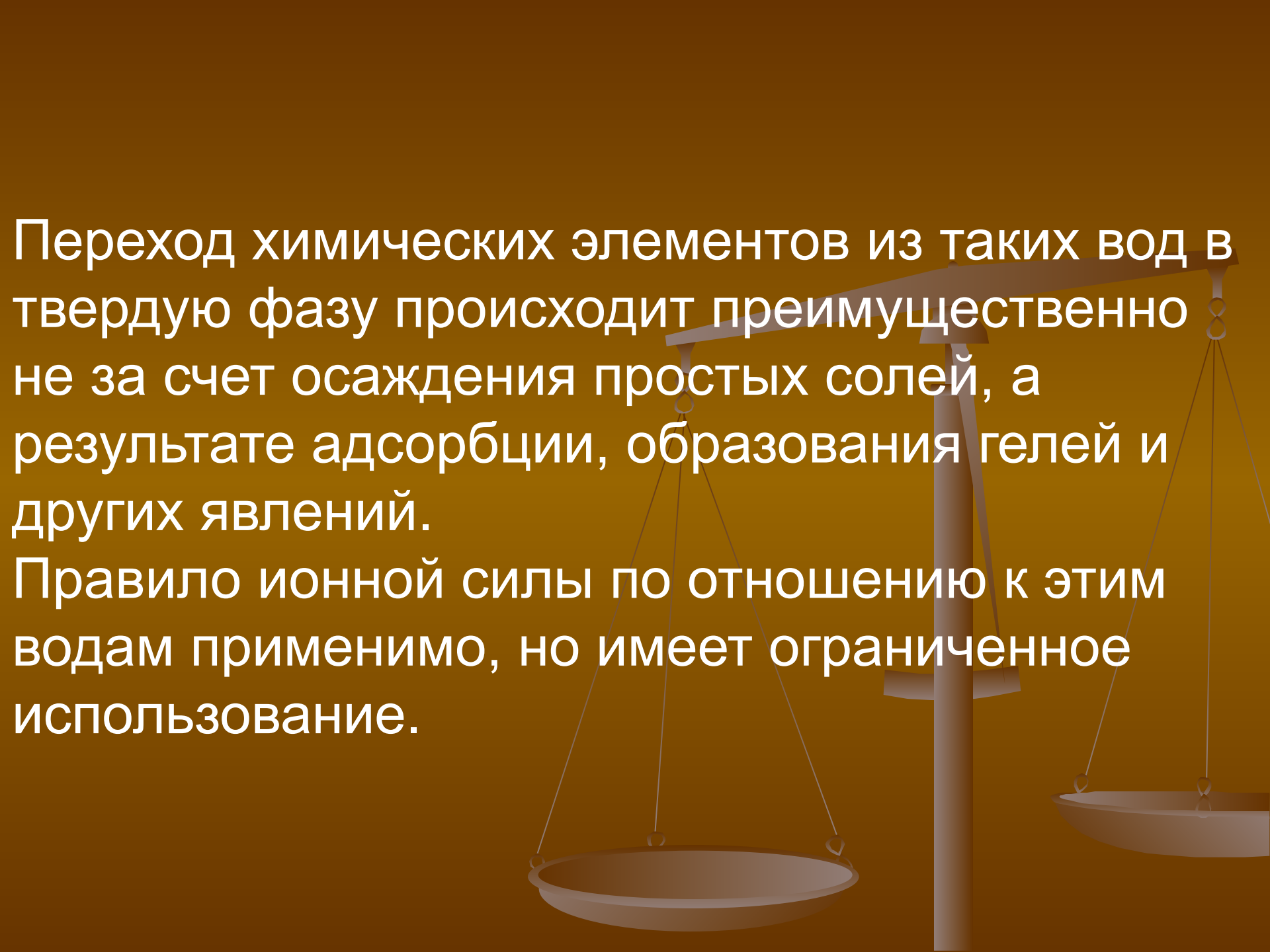
Они не насыщены большинством элементов.

В связи с этим они

е равновесны по отношению к вмещающим породам.

Их состав зависит от биологического круговорота, характера пород, времени взаимодействия, скорости реакций растворения и выветривания.





Переход химических элементов из таких вод в твердую фазу происходит преимущественно не за счет осаждения простых солей, а результате адсорбции, образования гелей и других явлений.

Правило ионной силы по отношению к этим водам применимо, но имеет ограниченное использование.

Ко второму подтипу относятся среднеминерализованные пресные и солоноватые, часто жесткие воды с общей минерализацией до 4-6 г/л.

Воды насыщены многими элементами и ионами (в частности Ca^{2+} , HCO_3^- , железом, кремнеземом.

Поэтому такие воды в отношении ряда компонентов находятся в равновесии со средой.

Состав пород оказывает меньшее влияние на состав вод, чем в предыдущих случаях.

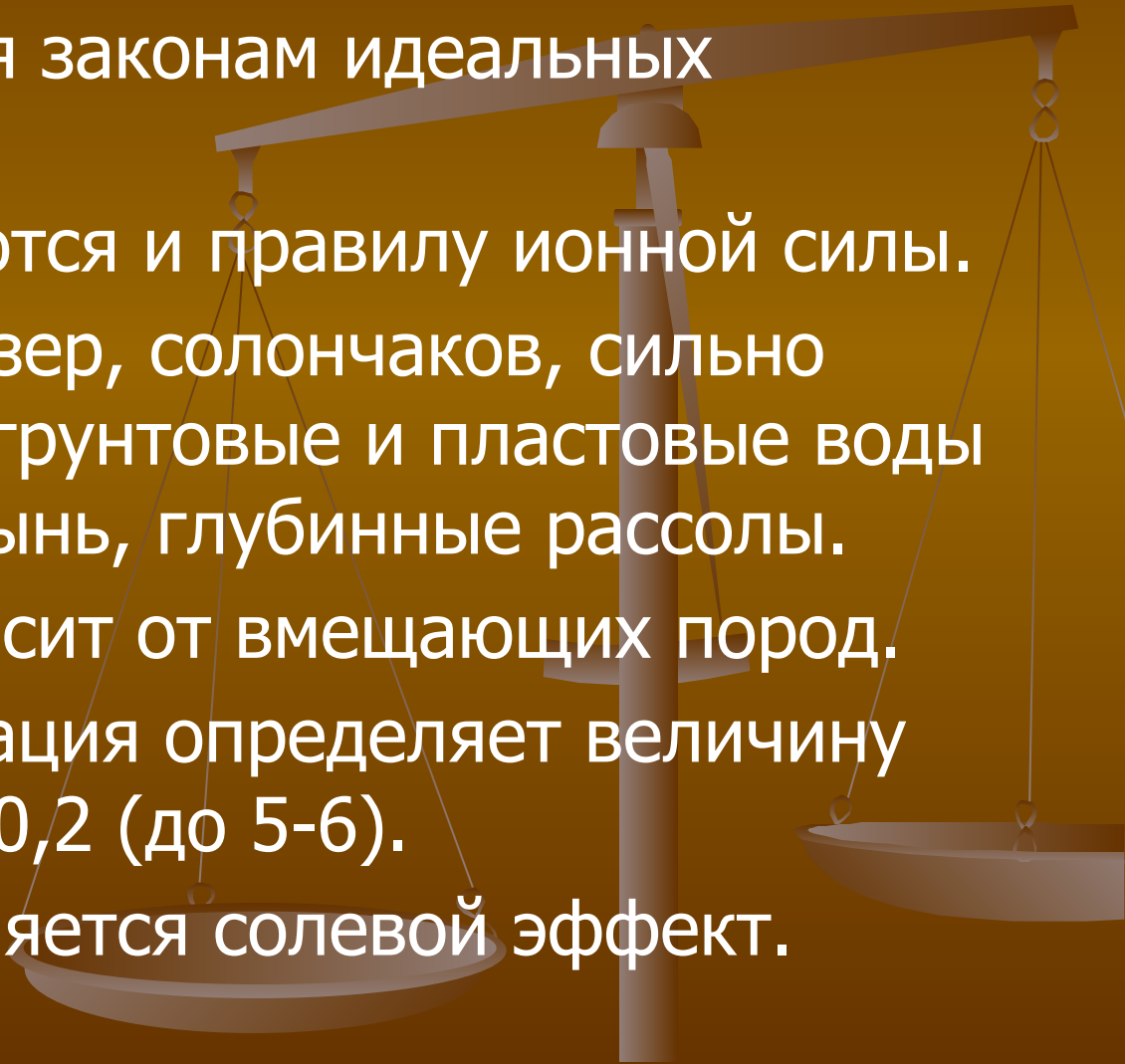
Это многие почвенные, грунтовые и речные воды районов с засушливым климатом) степей и пустынь), пластовые воды артезианских бассейнов, воды в зоне окисления сульфидных месторождений

Извлечение элементов из таких вод связано с образованием трудно растворимых соединений, в соответствии с произведением растворимости.

В них действует ионная сила.

Природные воды третьего типа

- Это сильно минерализованные воды с минерализацией более 4-6 г/л.
- Они не подчиняются законам идеальных растворов.
- Но они не подчиняются и правилу ионной силы.
- Это воды соляных озер, солончаков, сильно минерализованные грунтовые и пластовые воды сухих степей и пустынь, глубинные рассолы.
- Их состав мало зависит от вмещающих пород.
- Высокая минерализация определяет величину ионной силы более 0,2 (до 5-6).
- В этих водах проявляется солевой эффект.



Солевой эффект

- Увеличение минерализации вод понижает коэффициент активности и активную концентрацию ионов.
- Поэтому растворимость трудно растворимых минералов увеличивается при добавлении в воду солей, не имеющих общих ионов с данным минералом.
- Растворимость одних солей растет в присутствии других солей.
- Это явление – **солевой эффект**.
- Вследствие солевого эффекта может значительно увеличиваться интенсивность миграции многих элементов.

