

# **Геохимические процессы в системе природная вода – горная порода (1)**

Три источника, три составные части  
теории формирования химического  
состава природных вод

При изучении **формирования химического состава природных вод** необходимо рассматривать три составные части этого глобального явления:

- **1) процессы** формирования химического состава природных вод – физико-химические механизмы, посредством которых осуществляется перевод вещества в раствор, вывод из раствора (т. е. воспроизводство и поглощение растворенного вещества), добавление и поглощение молекул растворителя;

- 2) факторы формирования химического состава природных вод – условия, способствующие или противостоящие протеканию процессов и водной миграции элементов.

- 3) миграция элементов (перенос вещества и энергии);

# Особенности взаимодействия в системе вода – порода

- Взаимодействие подземных вод с горными породами имеет весьма сложный многоступенчатый характер. Менялось оно и в ходе эволюции земной коры. На **ранних** этапах горные породы были **магматическими**, подземные воды имели специфический характер, присущий, по-видимому, современным вулканическим областям.
- По мере накопления осадочных толщ и формирования метаморфических горных пород, процессы взаимодействия жидкой и твердой фаз становились более многообразными и примерно **в начале фанерозоя** приобрели современный характер.

# физические процессы, происходящие на границе раздела твердой и жидкой фаз

- Интенсивность определяется гл. образом величиной **поверхностной энергии** минералов и горных пород, которая является функцией удельной поверхности. Эта **величина тем больше, чем дисперсность частиц породы выше.**
- Этим объясняется то, что наиболее интенсивно подвержены химическому выветриванию средне- и тонкодисперсные породы, а обломочные и грубодисперсные более **устойчивы.**

# Растворение – кристаллизация

- При взаимодействии твердого вещества с водой наблюдаются два одновременно протекающих процесса: переход ионов из твердого состояния в раствор и обратно. В зависимости от преобладания того или иного процесса происходит растворение или кристаллизация. Когда скорости обоих процессов выравниваются, наступает равновесие и растворение, и кристаллизация практически прекращаются.

# Конгруэнтное растворение

- Важнейший тип химического взаимодействия воды и горной породы — процесс **конгруэнтного (согласованного, гармоничного)** растворения, при котором вещество пород полностью переходит в растворенное состояние.
- Растворимость большого числа природных минералов в воде связана с **аномальными особенностями воды**, *полярной природой ее молекул, способностью воды к образованию тетраэдрической координированной структуры*, от чего

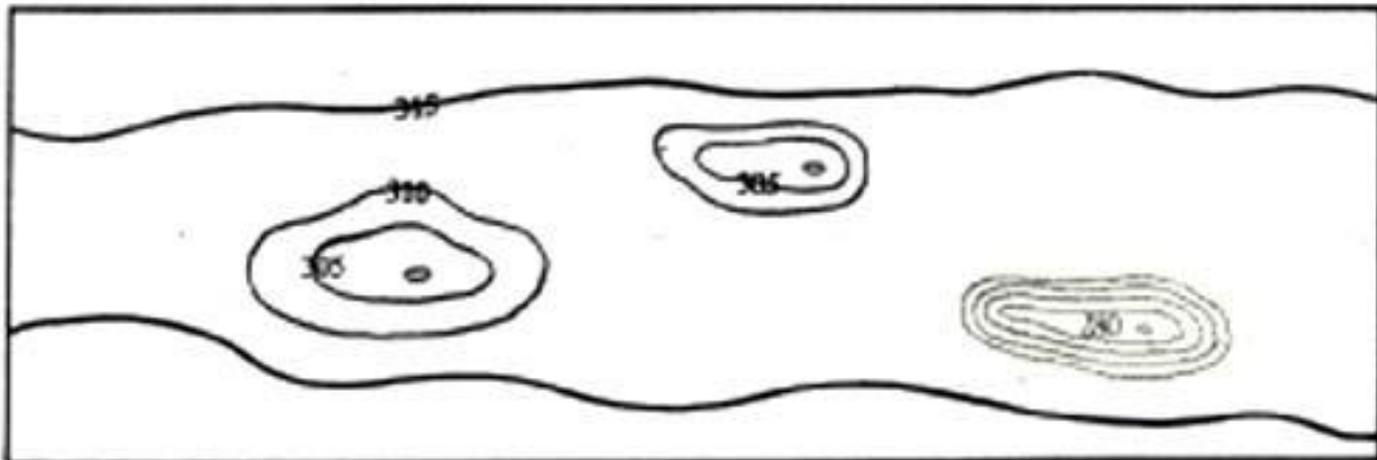
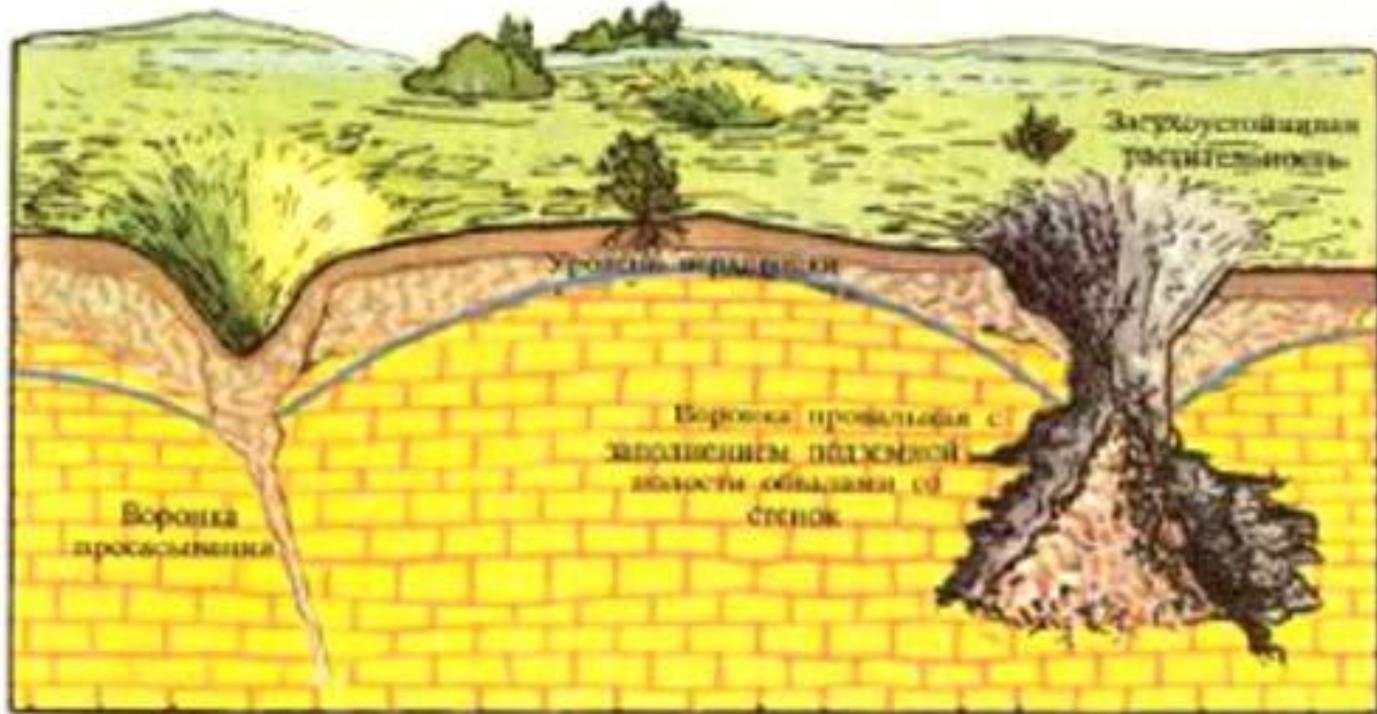
- Д. И. [Менделеев](#) (1887) показал, что при растворении получаются близкие к химическим соединениям системы, состоящие из молекул растворителя и растворённого вещества, с определенной теплотой образования (теплотой растворения).
- Эта теория получила развитие в работах И. А. Каблукова (1891) применительно к водным растворам электролитов, например при растворении [минералов](#) с ионной кристаллической решёткой ( $KCl$ ,  $CaCl_2$ ,  $NaCl$  и т.п.).

- В основе равновесия между твердым веществом и раствором лежит **закон равновесия Гиббса**, согласно которому равновесие наступает, когда химический потенциал вещества в растворе  $\mu_A^{\text{ж}}$  становится равным химическому потенциалу вещества в твердой фазе  $\mu_A^{\text{ТВ}}$ , т.е.
- $\mu_A^{\text{ТВ}} = \mu_A^{\text{ж}} = \mu_A^{\circ} + RT \ln X_A$
- где  $\mu_A^{\circ}$  — стандартный химический потенциал вещества в растворе;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — температура, К;  $X_A$  — мольная доля вещества  $A$  в растворе.

- В неравновесной системе компонент из фазы, в которой его химический потенциал больше, будет самопроизвольно переходить в фазу, в которой последний меньше, т.е. **с термодинамической точки зрения процесс растворения возможен тогда, когда  $\mu_A^{ТВ} > \mu_A^{Ж}$ .**
- Основными **хорошо растворимыми** породообразующими минералами являются **кальцит, доломит, гипс, ангидрит и галит.**

- Некоторые минералы **медленно растворяются** в воде в естественных условиях;
- к их числу относятся прежде всего кальцит и гипс, растворение которых дождевыми и текучими водами приводит к развитию **карста** (образованию карстовых воронок, провалов, пещер и т.п.),

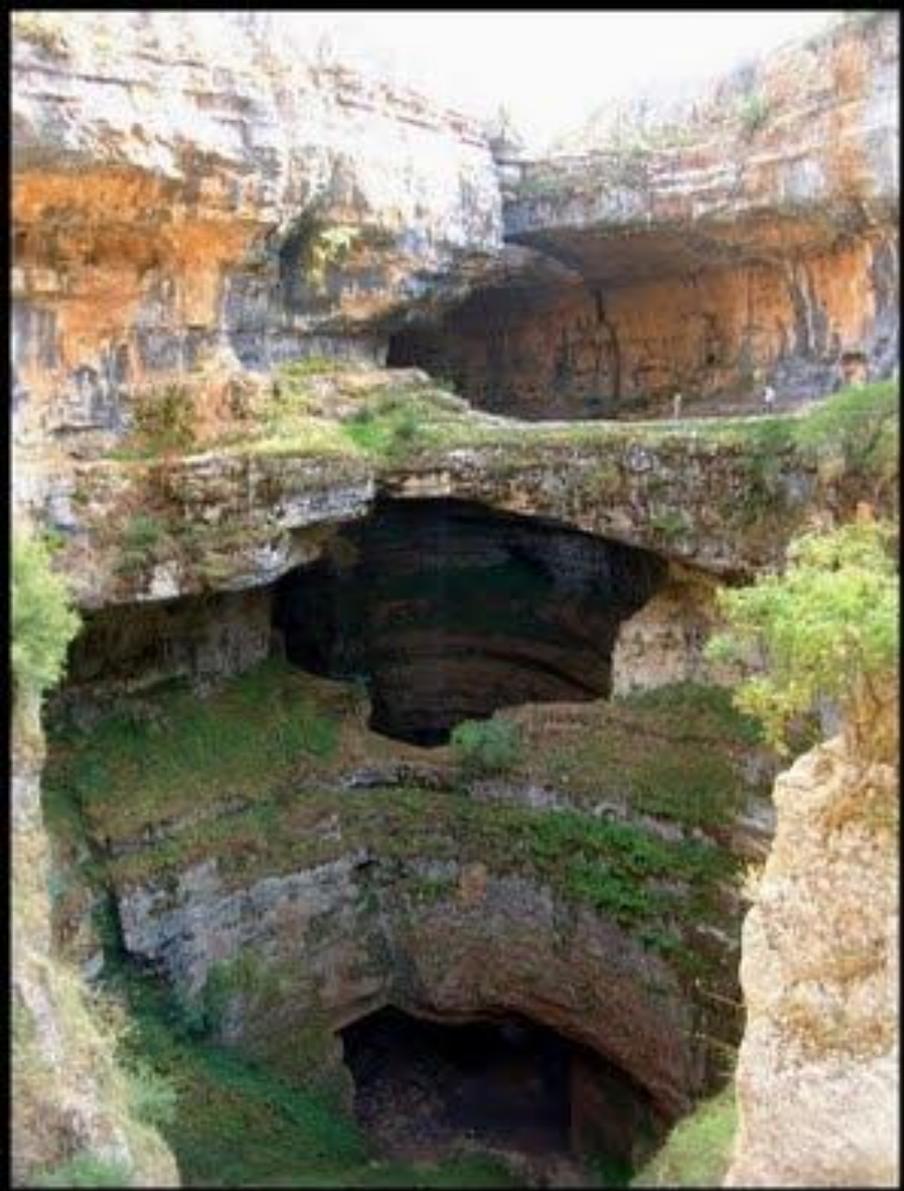
# Карстовые воронки



# Карстовая воронка Балаа (Пиван)



**Глубина 250 м.  
Возраст 150000 лет.**



# Выщелачивание

- Химическое растворение отличается от выщелачивания кинетически. При растворении взаимодействие с растворяемым веществом, например в забоях соляных камер при скважинном подземном выщелачивании, происходит на границе раздела твёрдой и жидкой фаз по законам внешних диффузий. Скорость растворения мало изменяется во времени, т.к. определяется практически неизменной величиной поверхности контакта растворяемого вещества с растворителем (водой).
- При выщелачивании происходит химическое растворение минералов, рассеянных в массе породы.

- фториды **ВИЛЛИОМИТ NaF** и криолит **Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>** довольно быстро полностью или частично **выщелачиваются** дождями и тальми водами из поверхностного слоя содержащих их горных пород.
- На месте этих минералов остаются лишь пустоты характерной формы.

**Отпечатки полностью растворённого  
пластинчатого кальцита ("папир-шпата") на  
находившихся с ним в срастании кристаллах  
кварца и латопита**



# Кристаллизация

- Процесс, в результате которого растворенное вещество переходит из жидкой фазы в структуру минерала.
- Состоит из ряда последовательных стадий, включающих разрыв и перестройку связей.
- Скорость перехода является функцией степени **перенасыщения** в растворе и **концентрации насыщения в первом слое** на границе с кристаллом.

В насыщенном равновесном растворе кристаллизация прекращается.

- Кристаллизация минеральных веществ из подземных вод имеет огромное геологическое значение, так как с ней связано образование очень многих месторождений полезных ископаемых, кольматация тектонической трещиноватости и другие процессы.

Многие водорастворимые минералы  
(в основном хлориды, сульфаты,  
карбонаты), осаждаются из воды  
соляных озер и лагун



# Мертвое море



- Эти же минералы, а также нитраты образуют на суше, в районах с аридным климатом, различные **эфемерные выделения** — **выцветы**, **налеты** и т.п., исчезающие в периоды дождей.

# Влияние других солей:

- а) одноименные ионы снижают растворимость;
- б) изменение растворимости в растворах:
- **Повышается растворимость гипса в растворе каменной соли**
- **Снижается растворимость соды в растворе каменной соли**

# Влияние газового состава:

- Это уже не простое растворение, а реакции: с  $\text{CO}_2$  – переход в р-р карбонатных солей, гидролиз силикатов.
- с  $\text{O}_2$  – все окислительные процессы

# Гидролиз (инконгруэнтное растворение)

- более сложно, чем конгруэнтное растворение, протекает процесс инконгруэнтного растворения широко распространенных в природе силикатов и алюмосиликатов.
- Природные воды содержат ионы  $H^+$  и  $OH^-$ , образующиеся в результате диссоциации воды.

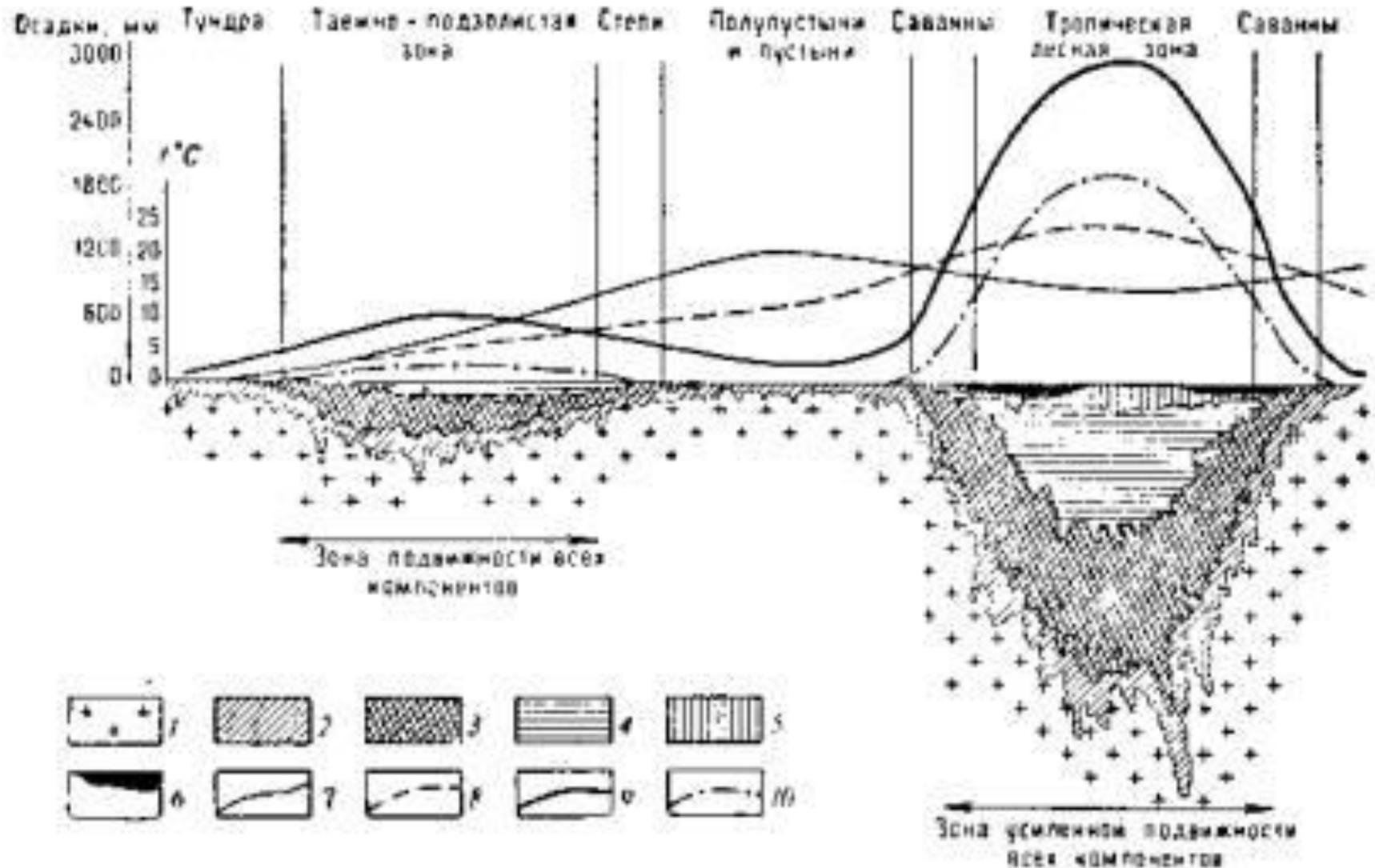
- Обладая электростатическим зарядом, ионы гидроксила, и, **особенно водорода**, активно взаимодействуют с поверхностными зонами частиц горных пород.
- **Первый этап** реакций взаимодействия природных вод с алюмосиликатами (прежде всего с полевыми шпатами и плагиоклазами), заключается в **вытеснении ионом  $H^+$  водного раствора катионов металла ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) из кристаллической решетки**

- Атомы металлов, вследствие разности химических потенциалов в жидкой и твердой фазах переходят с поверхности кристаллической решетки в раствор.
- Образующиеся пустоты в кристаллической решетке минерала занимают ионы водорода, сохраняя электронейтральность кристаллической структуры.
- Размеры ионов  $H_2$  ничтожно малы, в кристаллической решетке образуются «дыры» которые служат путями выноса из глубоких слоев ионов металла. Они диффундируют в эти пустоты и переходят в жидкую фазу

Образуются обогащенные *Al* вторичные минералы.

- $4\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (альбит) +  $22\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  (каолинит) +  $4\text{Na}^+$  +  $4\text{OH}^-$  +  $8\text{H}_4\text{SiO}_4$
- $2\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (анортит) +  $6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  +  $2\text{Ca}^{2+}$  +  $4\text{OH}^-$
- или:  $2\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{OH}_8$  +  $2\text{Ca}^{2+}$
- $4\text{NaAlSiO}_4$  (нефелин) +  $6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{OH}_8$  +  $4\text{Na}^+$  +  $4\text{OH}^-$  или:
- $\text{NaAlSiO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3$  (гиббсит) +  $\text{Na}^+$  +  $\text{OH}^-$  +  $\text{H}_2\text{SiO}_3$

# Схема образования коры выветривания в условиях различных климатических зон



# Условные обозначения

- 1 — материнская порода; 2 — зона дресвы химически малоизмененной; 3 — гидрослюдисто-монтмориллонитово-бейделлитовая зона; 4 — каолинитовая зона; 5 — охры  $Al_2O_4$ ; 6 — панцирь  $Fe_2O_8 + Al_2O_4$ ; 7 — годовое испарение; 8 — средняя годовая температура; 9 — средняя годовая сумма атмосферных осадков; 10 — годовой отпад органического (растительного) вещества



- **Неравновесность** ЭТИХ процессов связана с нейтрализацией освобождающегося гидроксид-иона углекислым газом (чаще биогенным), отсюда **инконгруэнтность** процессов гидролиза силикатов.

- В планетарном масштабе значение этих процессов огромно.
- С ними связана нейтрализация воды первичного кислого океана.
- Ими объясняется существование гидрокарбонатных вод на площадях развития силикатных пород; углерод гидрокарбонат-иона чаще всего биогенный.
- Существование воды и жизни на Земле поддерживает и регулирует мощные процессы разрушения силикатных пород.