

Тема 7. Факторы миграции

Миграция элементов – это совокупность процессов, приводящих к перемещению, перераспределению и изменению химической формы элементов.

(А.П.Виноградов)

Главные направления миграции – рассеяние и концентрирование. Рассеяние протекает самопроизвольно, поскольку увеличивает энтропию систем. Концентрирование идет с затратой энергии, поэтому оно всегда – следствие другого, внешнего процесса.

Рассеяние элементов лежит в основе закона Кларка-Вернадского.

“В каждой капле и пылинке вещества на земной поверхности, по мере увеличения тонкости наших исследований, мы открываем все новые и новые элементы. В песчинке или капле, как в микрокосмосе, отражается общий состав космоса. В ней могут быть найдены все те же элементы, какие наблюдаются на земном шаре, в небесных пространствах. Вопрос связан лишь с улучшением и уточнением методов исследования. ... [Элементы] находятся всюду и могут быть всюду констатированы; они собраны в состоянии величайшего рассеяния...”.

(В.И.Вернадский, 1909)

В результате миграции может произойти разделение (фракционирование) элементов – потому что элементы обладают разными свойствами и мигрируют различно.

Фракционирование элементов (в т.ч. - распределение между фазами) – следствие определенных геохимических процессов, которые таким образом могут быть идентифицированы.

А.Е.Ферсман предложил разделить факторы миграции на внутренние и внешние.

Внутренние факторы – свойства элементов, существенные для миграции

Внешние факторы – свойства среды, влияющие на миграцию элементов.

Внутренние факторы миграции

Основные внутренние факторы миграции:

- заряд иона (валентность)
- радиус иона
- электроотрицательность (тип химической связи)
- энергия образования соединений

1. Заряд иона (валентность)

Около 1/3 всех элементов могут существовать в природе в разных валентностях. Изменение валентного состояния способно существенно изменить миграционное поведение элемента.

Характер изменения миграционной подвижности при изменении валентного состояния у разных элементов различен. Есть примеры как уменьшения подвижности при окислении - Fe(II)/Fe(III), Mn(II)/Mn(IV) и др., так и увеличения подвижности - U(IV)/U(VI), Cr(III)/Cr(VI).

Следует учитывать, что определение валентных состояний формальными методами может давать ошибочные результаты. Например, в тиосульфате натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ формальный расчет дает валентность серы +2. На самом деле в молекуле тиосульфата сера присутствует в двух валентных состояниях - один атом с валентностью +6, другой – с валентностью -2.

Затруднения возникают в соединениях с ковалентными связями. Например, у As известны два сульфида – аурипигмент As_2S_3 и реальгар As_4S_4 . В аурипигменте As имеет валентность +3. Формальный расчет для реальгара дает валентность +2. На самом деле, в реальгаре, как и в аурипигменте, у каждого атома As химических связей участвуют три электрона, но часть этих связей – ковалентная.

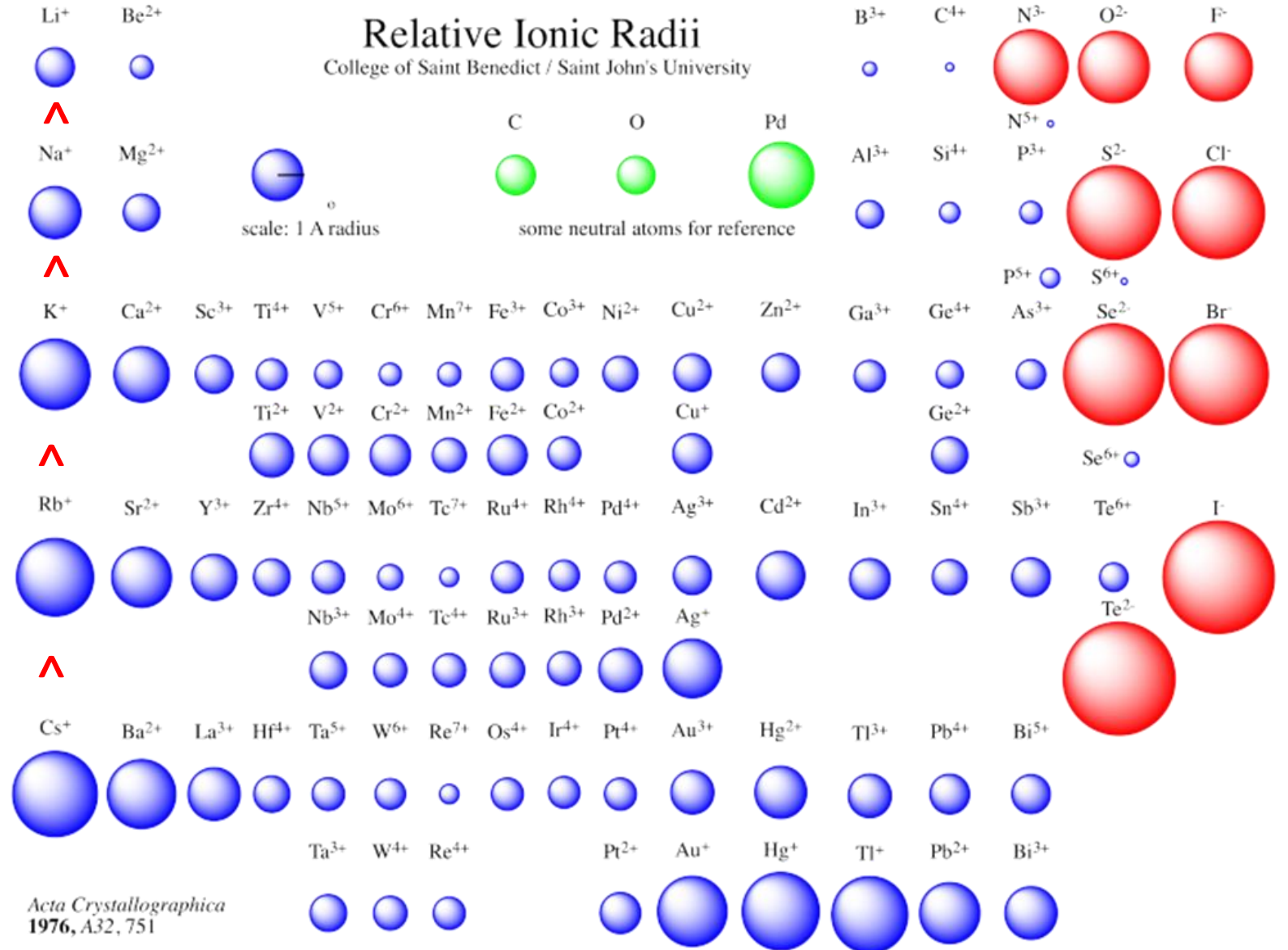
Не во всех веществах распределение валентностей легко определить по формуле. Например, до сих пор окончательно не установлено распределение зарядов в халькопирите CuFeS_2 : $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+}$ или $\text{Cu}^+ + \text{Fe}^{3+}$.

2. Радиус иона

Закономерность 1.

Радиусы ионов увеличиваются сверху вниз по группе.

При переходе к следующему периоду таблицы элементов добавляется еще одна электронная оболочка.

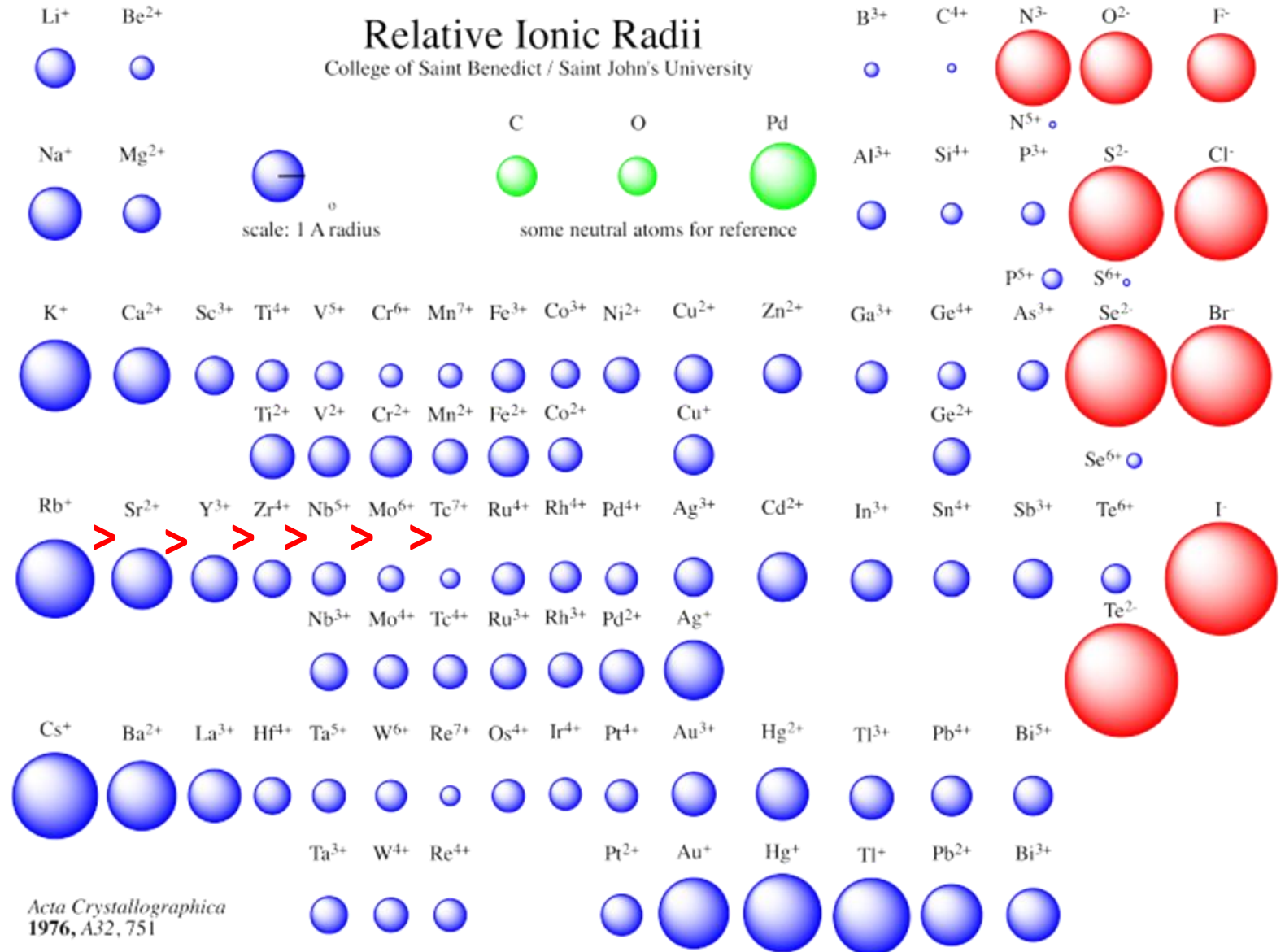


2. Радиус иона

Закономерность 2.

Вдоль периода радиусы ионов убывают слева направо.

При переходе к следующему элементу в периоде заряд ядра становится больше, и электронные оболочки сжимаются.

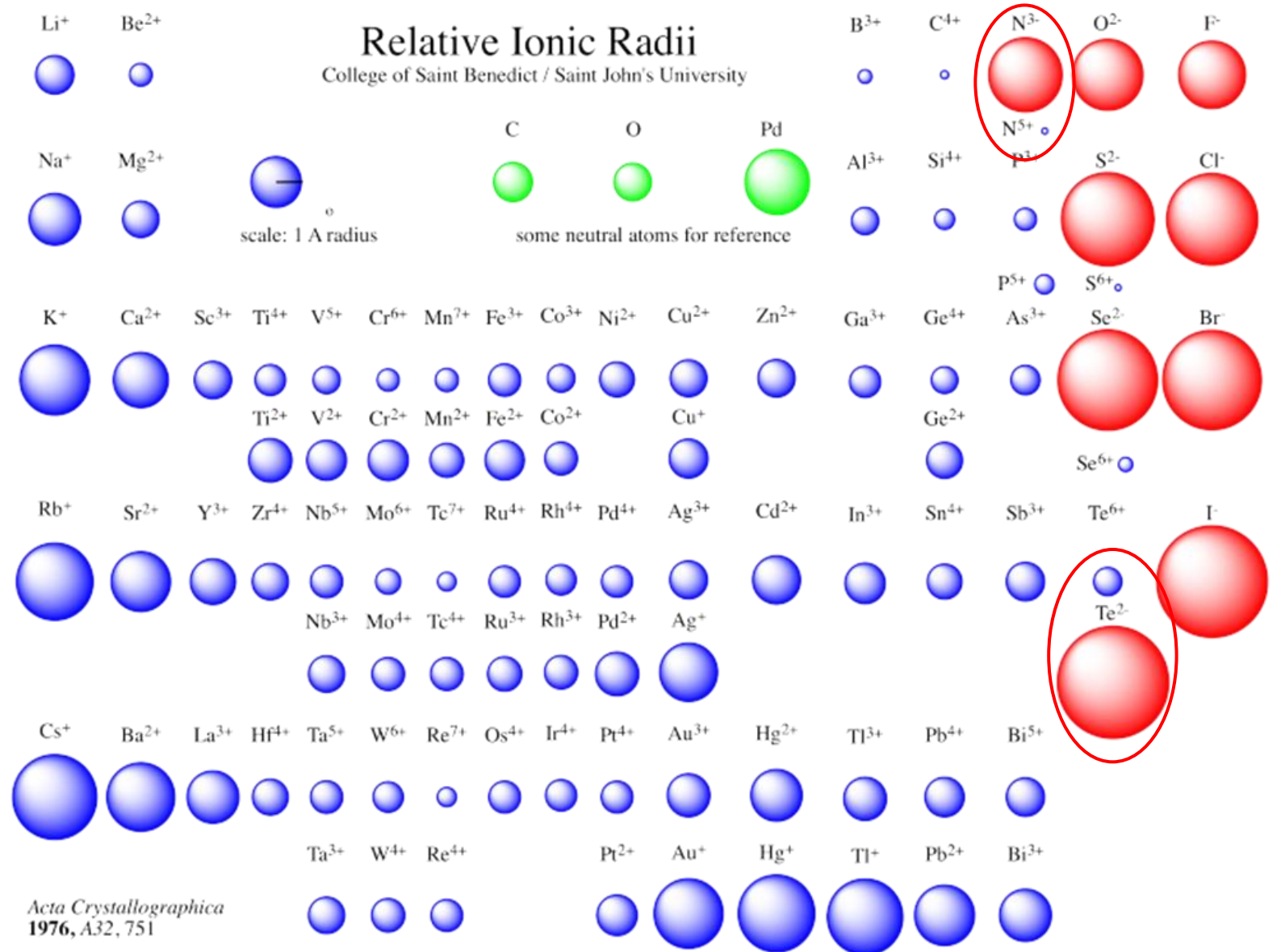


2. Радиус иона

Закономерность 3.

Радиусы анионов существенно больше, чем катионов того же элемента.

Анионы имеют «лишнюю» электронную оболочку в сравнении с катионами - валентную.

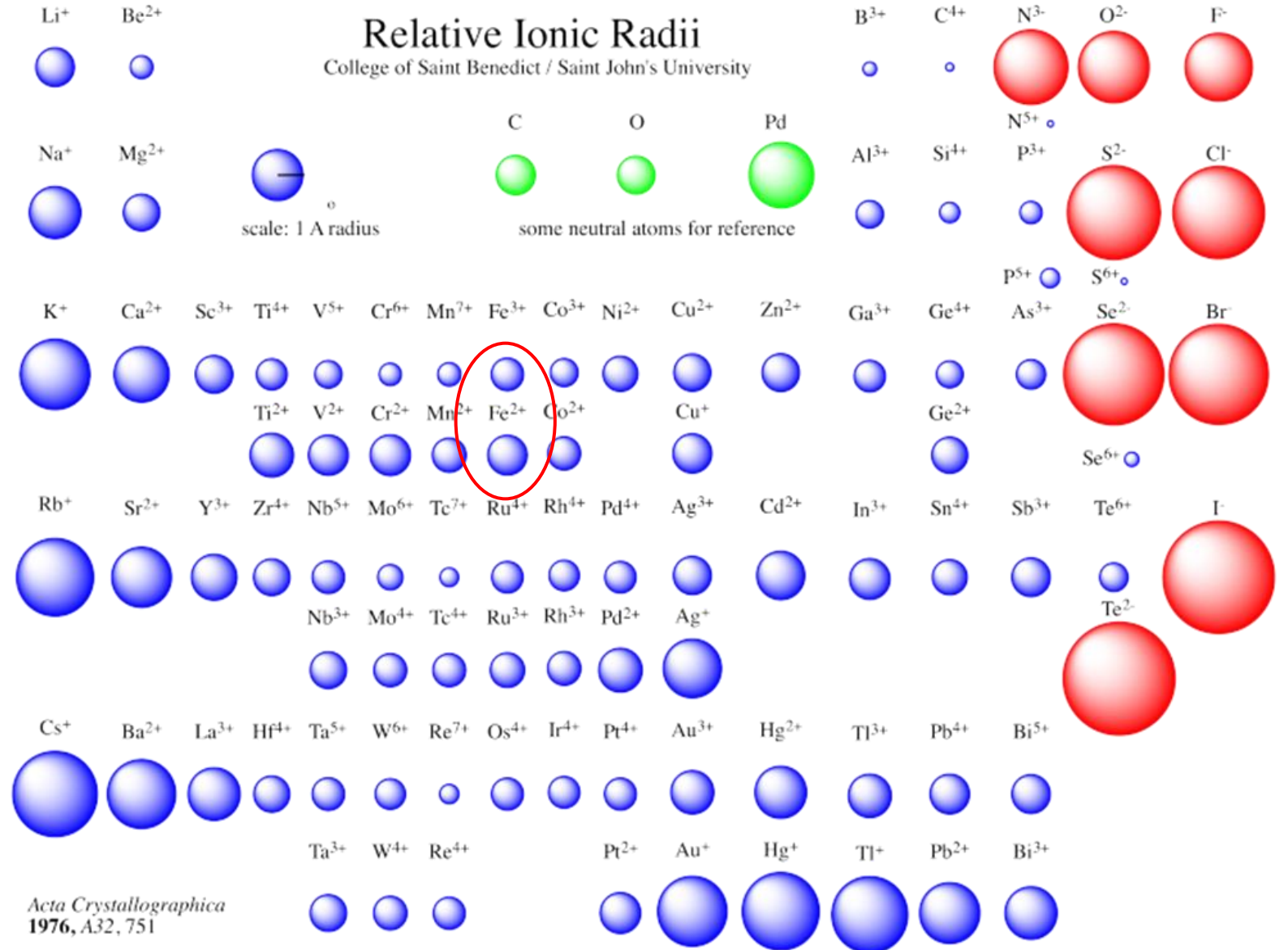


2. Радиус иона

Закономерность 4.

У элементов переменной валентности радиусы высокозарядных ионов меньше.

Ионы с большим зарядом потеряли больше внешних электронов.



2. Радиус иона

Закономерность 5.

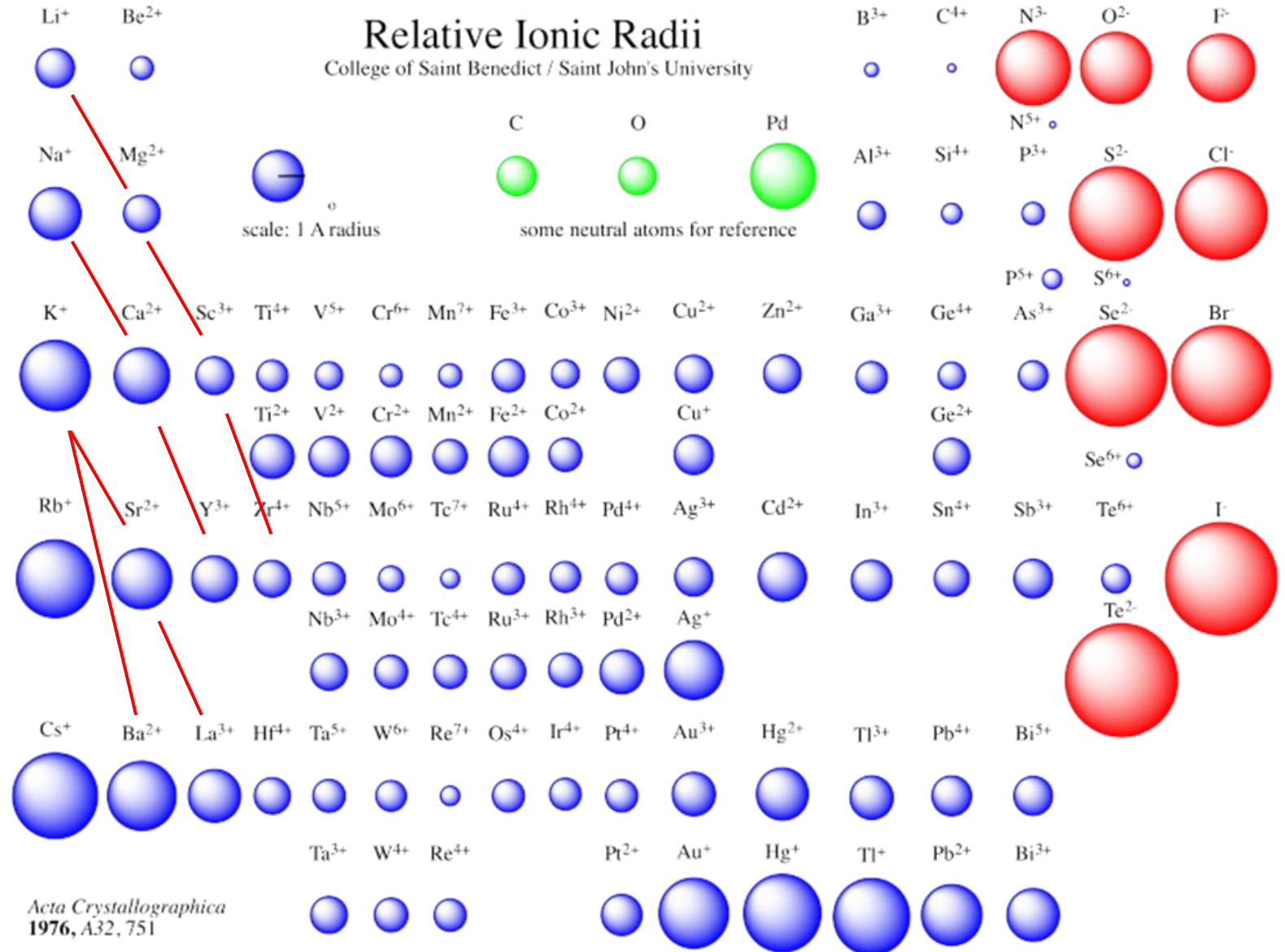
«Диагональные ряды Ферсмана» - у элементов I – IV групп при смещении в таблице элементов по диагонали (вправо-вниз) радиусы примерно одинаковы.

Примеры:

Li(0.68Å) - Mg (0.66Å)

Na(0.97Å) - Ca(0.99Å)

Это – результат сложения двух эффектов – роста по группе (вниз) и уменьшения по периоду (влево).

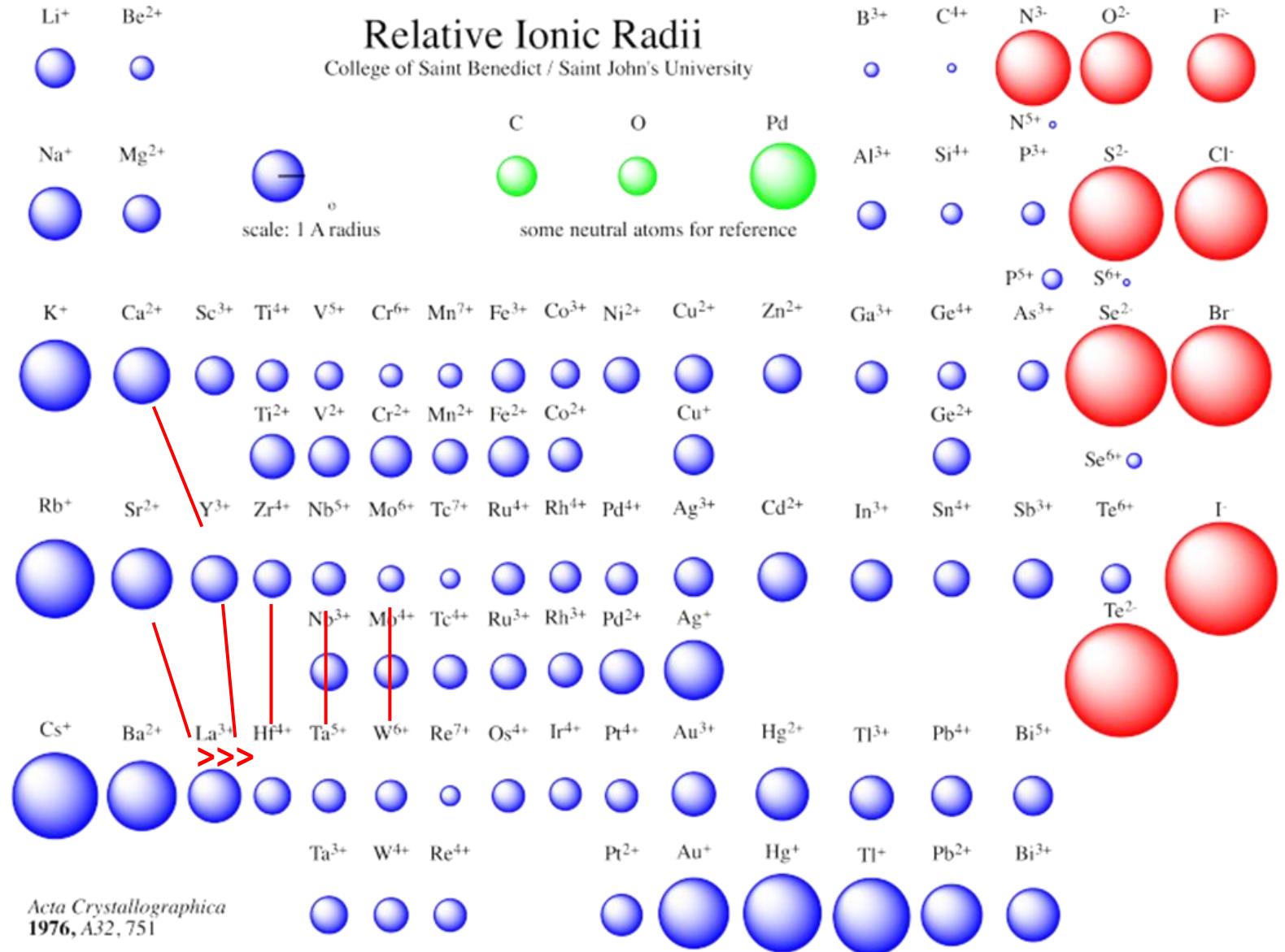


2. Радиус иона

Закономерность 6.

«Лантаноидное сжатие» – существенное изменение радиуса ионов в 6-м периоде между элементами III и IV групп.

Между La и Hf находятся еще 14 элементов – лантаноидов. Изменение радиусов ионов у них плавное, но добавление этих элементов нарушает близость радиусов по диагонали. В результате радиус Sr близок к радиусам легких РЗЭ, Y – к тяжелым РЗЭ, а далее в таблице получается равенство радиусов Zr – Hf, Nb – Ta, Mo – W. Это проявляется в геохимических ассоциациях элементов.



2'. Ионный потенциал (потенциал Картледжа) – $\phi_i = Z_i/R_i$

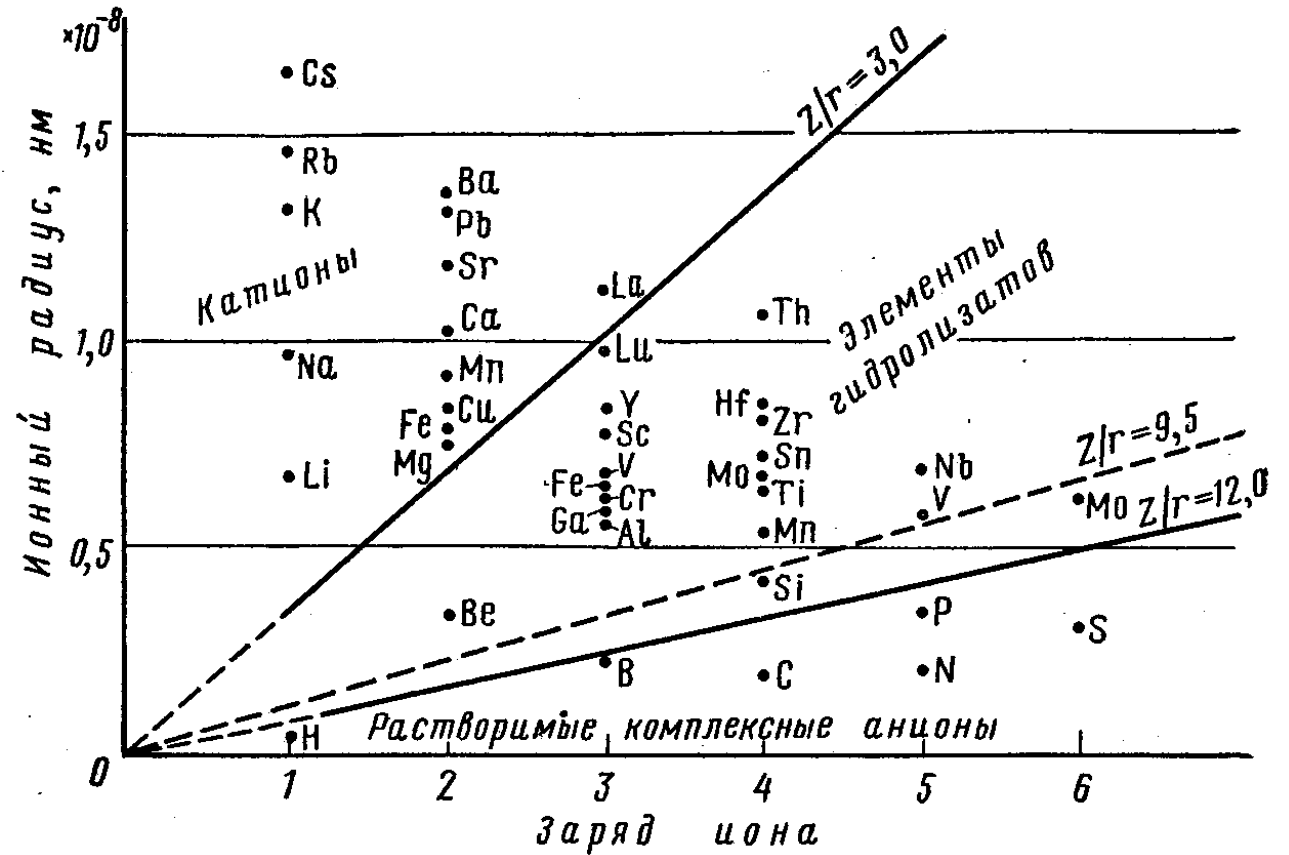
По величине ϕ_i В.М.Гольдшmidt разделил все ионы на три категории:

($\phi_i < 3$) катионы – хорошие мигранты;

($3 < \phi_i < 12$) гидролизаты – плохие мигранты;

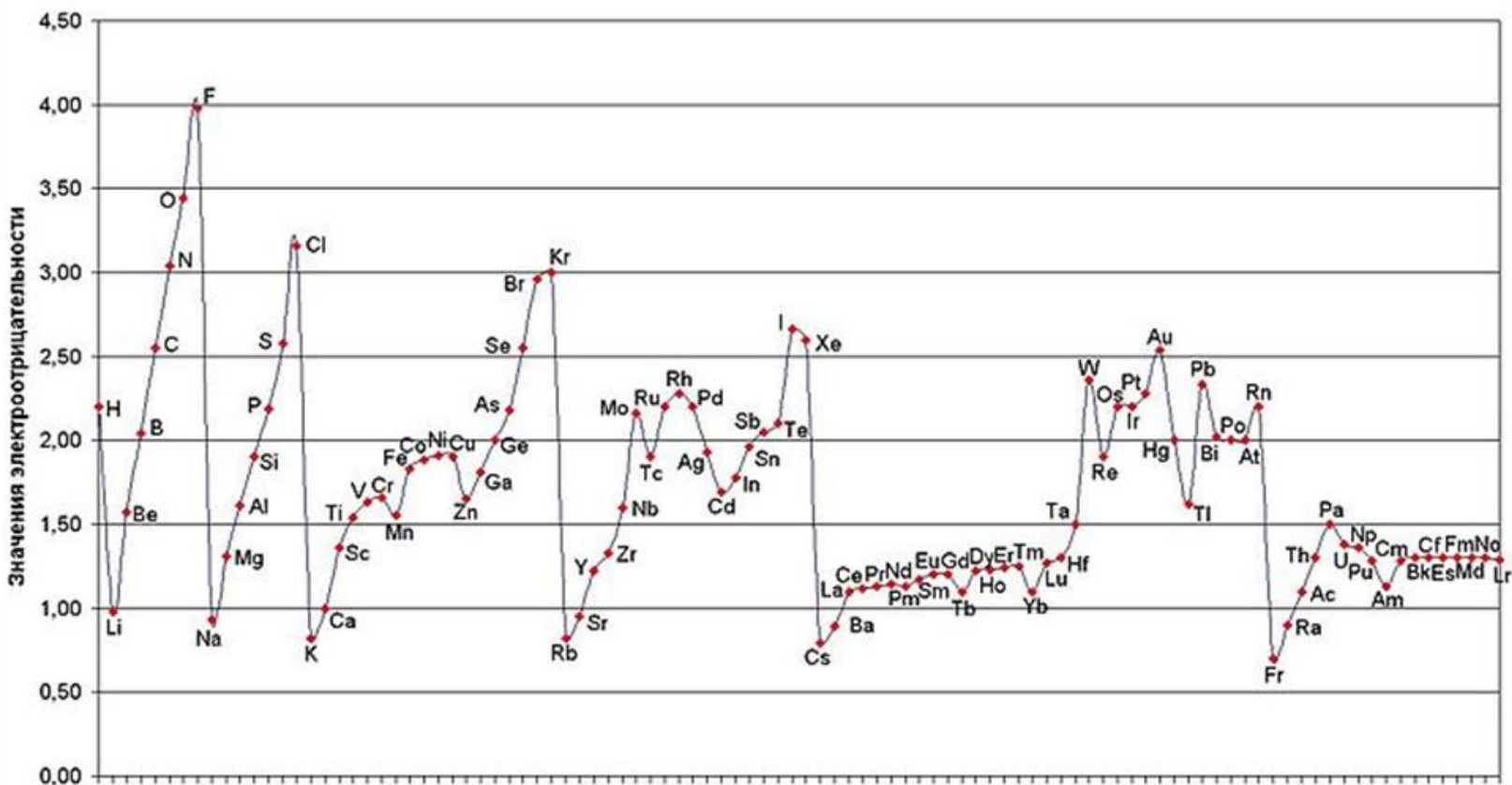
($\phi_i > 12$) – хорошие мигранты в виде кислородных анионов.

Природа такой зависимости – в электростатическом взаимодействии ионов с окружающим веществом. Катионы – мигранты относительно слабо взаимодействуют с водой. Гидролизаты способны разорвать молекулы воды и образовать труднорастворимые гидроксиды. При больших ϕ_i высокозарядные ионы вида C^{4+} или S^{6+} не существуют в водном растворе самостоятельно, они образуют кислородные анионы CO_3^{2-} , SO_4^{2-} и др., являющиеся хорошими мигрантами.



3. Электроотрицательность

• Электроотрицательность (X) — фундаментальное химическое свойство атомов элементов, количественная характеристика способности атома смещать к себе в молекулах соединений общие электронные пары, образующие химическую связь. Если такая электронная пара полностью смещена к одному из атомов- связь называется ионной, если электронная пара обобщена между атомами – связь ковалентная. Степень смещения электронной пары называется поляризацией связи. Сильная поляризация получается, когда атомы сильно различаются по своим электроотрицательностям, ковалентная связи образуются при малом различии электроотрицательностей.



• В химических процессах, в том числе – природных элементы, образующие ионные или ковалентные связи ведут себя различно, и как правило образуют **разные геохимические ассоциации.**

• Элементы с $X < 1,5$ и $> 2,5$ образуют между собой в соединениях ионные связи, элементы с промежуточными величинами X дают, как правило, ковалентные связи.

4. Энергия образования соединений

Общее правило: чем больше энергии выделилось при образовании соединения, тем более оно устойчиво.

Мерой является $\Delta_f G^\circ$ - свободная энергия Гиббса образования из элементов.

Примеры очень устойчивых соединений, определяющих геохимию элементов: для фосфора – апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, для циркония – циркон ZrSiO_4 , для олова – касситерит SnO_2 .

Дополнительные внутренние факторы миграции, проявляющиеся не у всех элементов и изотопов

Радиоактивность

Во многих случаях атомы элемента – продукты прошедшего ядерного распада более миграционно-способны, чем изначально присутствующие атомы.

Причины:

а) после ядерного распада его продукт в кристаллической решетке минерала оказывается в позиции, ранее занимаемой материнским атомом. Поскольку химические свойства материнского и дочернего атомов различны, это вызывает искажение кристаллической решетки, и продукт распада в ней хуже удерживается (пример – превращение ^{40}K в ^{40}Ar в полевом шпате).

б) При альфа-распаде дочернее ядро испытывает отдачу, что может приводить к вылету из узла кристаллической решетки (пример – бóльшая миграционная подвижность изотопа ^{234}U сравнительно с ^{238}U). (Титаева, 2000).

Для частных случаев факторами миграции могут также выступать другие свойства элементов и соединений, например:

- **плотность** и **прочность минералов** (при образовании россыпей),
- возможность образования **летучих соединений**.

Иногда в перечень внутренних факторов включают гравитационные свойства атомов. Однако в условиях Земной коры этот фактор не эффективен.

Внешние факторы миграции

Внешние факторы миграции:

- температура и давление
- сила тяжести
- электрические поля
- химические свойства среды

Температура и давление

влияют на миграцию элементов совместно и, как правило, разнонаправленно. Эффект от изменения температуры на 100°C примерно эквивалентен эффекту изменения давления на 1000 бар и противоположно направлен.

Учитывая масштабы изменения Т-Р-условий в геологических процессах, для **экзогенных** процессов в целом более значимо влияние **температуры**, для **эндогенных** – влияние **Т и Р сопоставимо**.

Влияние этих внешних факторов на миграцию вещества выражается через:

- - изменение фазового состояния вещества;
- - изменение кинетических и динамических параметров среды миграции;
- - изменение скорости химических реакций.

Характер воздействия температуры и давления на явления и свойства вещества

(+ - благоприятствует/повышает, – - препятствует, понижает)

Явление, параметр	T	P
Плавление	+	– (вода/лед +)
Кипение	+	–
Плотность вещества	–	+
Примеси в твердых фазах (изоморфизм)	+	±
Растворимость в воде - твердых веществ	+	?
газов	– (кроме гипса, барита)	+
Вязкость	–	+
Диффузия	+	±
Скорость химических реакций	+	в р-ре ? в газе +

Сила тяжести эффективно влияет на фракционирование вещества в гетерогенных системах

- Пыль и капли в воздухе
- Минеральные и органические взвеси в воде
- Пузырьки газа и капли нерастворимых жидкостей в воде
- Кристаллы минералов в магме
- Капли несмесимого сульфидного расплава в магме (ликвация)
- Вода и газ в коллекторах

В гомогенных системах (на уровне миграции отдельных атомов) сила тяжести не приводит к фракционированию вещества

Исследованные примеры:

- Тяжелые газы в воздухе
- Гидрохимическая зональность
- Фракционирование в столбе магмы

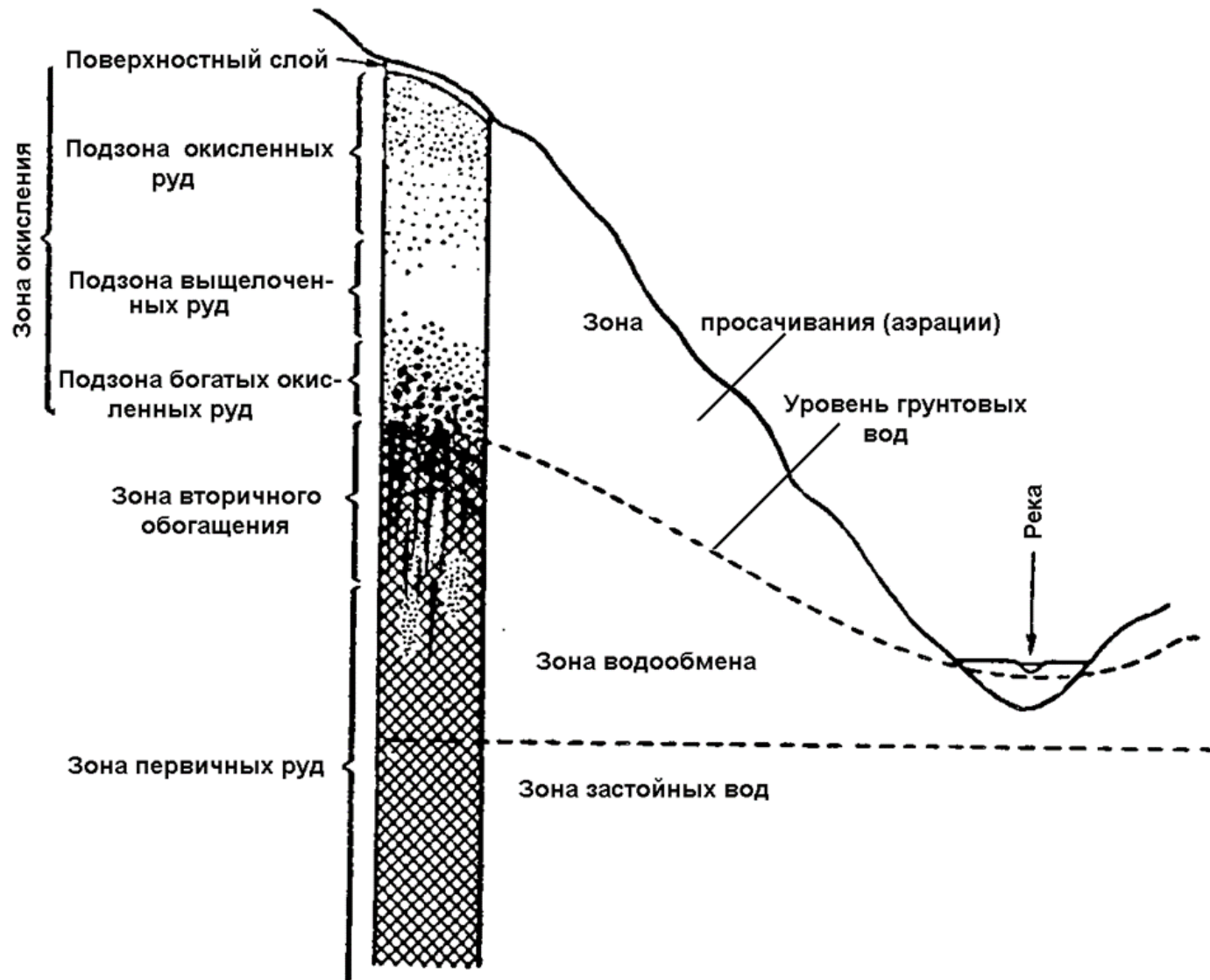
Естественные электрические поля

Схема образования естественного поля сульфидной залежи



Электрохимическая миграция элементов достоверно доказана для случая окисления сульфидных месторождений.

В зоне окисления металл сульфидных руд переходят в растворенную катионную форму. Под действием естественного электрического поля они переносятся в зону восстановления, где отлагаются, образуя зону вторичного обогащения.



Зоны вторичного обогащения характеризуются специфической минералогией и текстурами руд.

Они являются важным промышленным источником, в первую очередь, золота.

Наиболее крупные найденные самородки имеют электрохимическое происхождение.

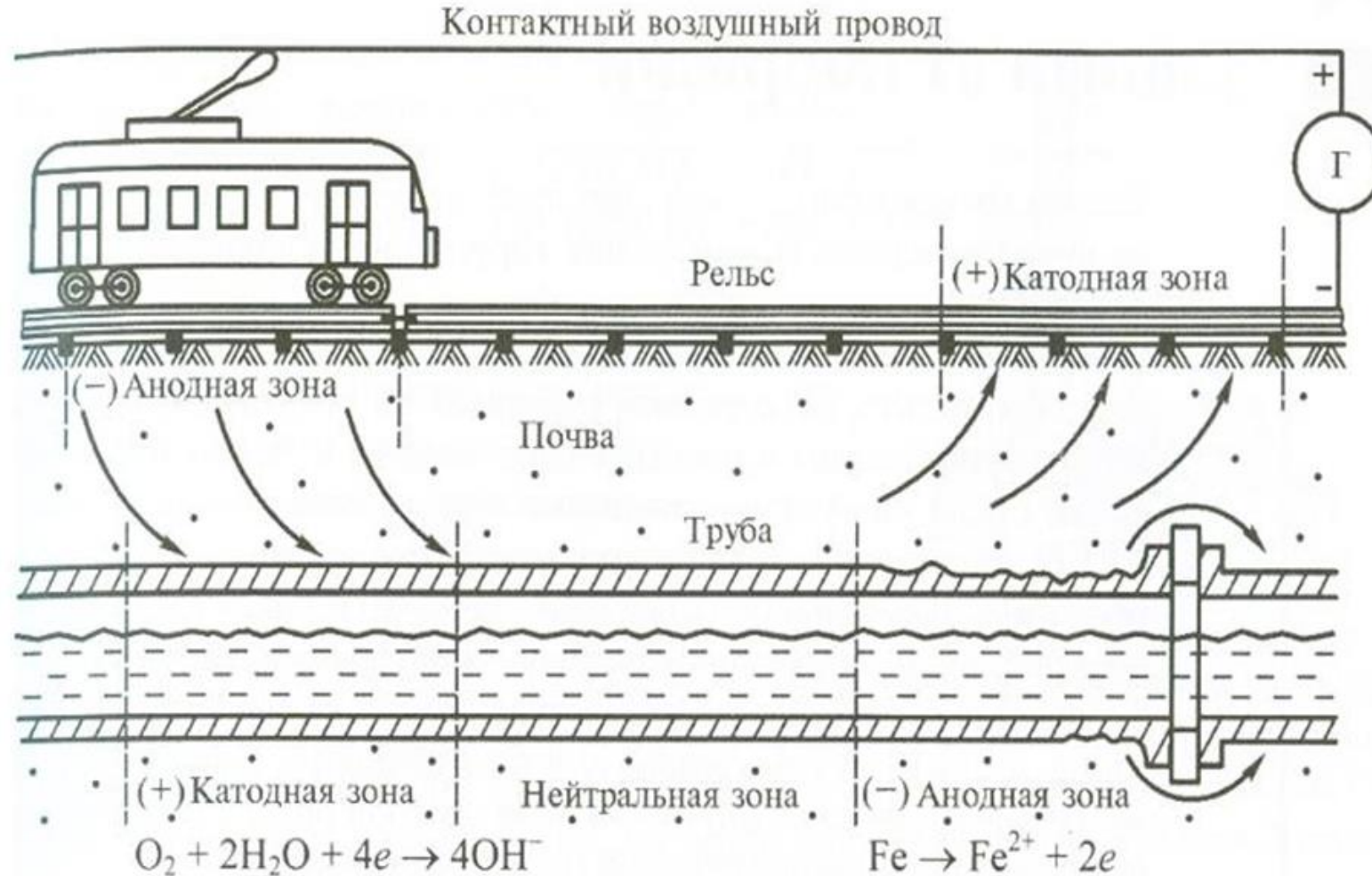
Электрохимическая коррозия подземных сооружений (трубопроводов, скважин и др.)



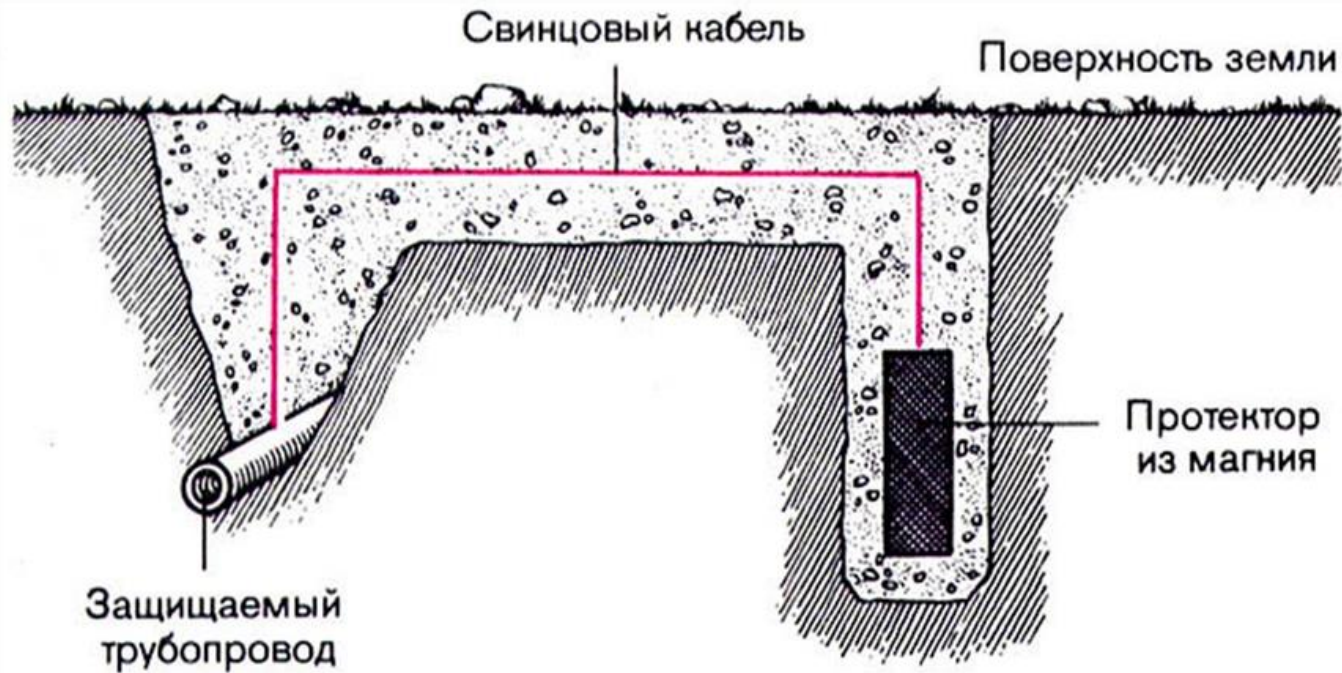
Электрохимическая коррозия возникает в токопроводящих агрессивных средах вследствие образования на поверхности металлических сооружений гальванических пар. Такими парами могут служить контакты двух металлов и даже наличие в металле примесей и неоднородностей. Коррозия может быть равномерной и точечной.



Коррозионное действие блуждающих токов в урбанизированной среде.



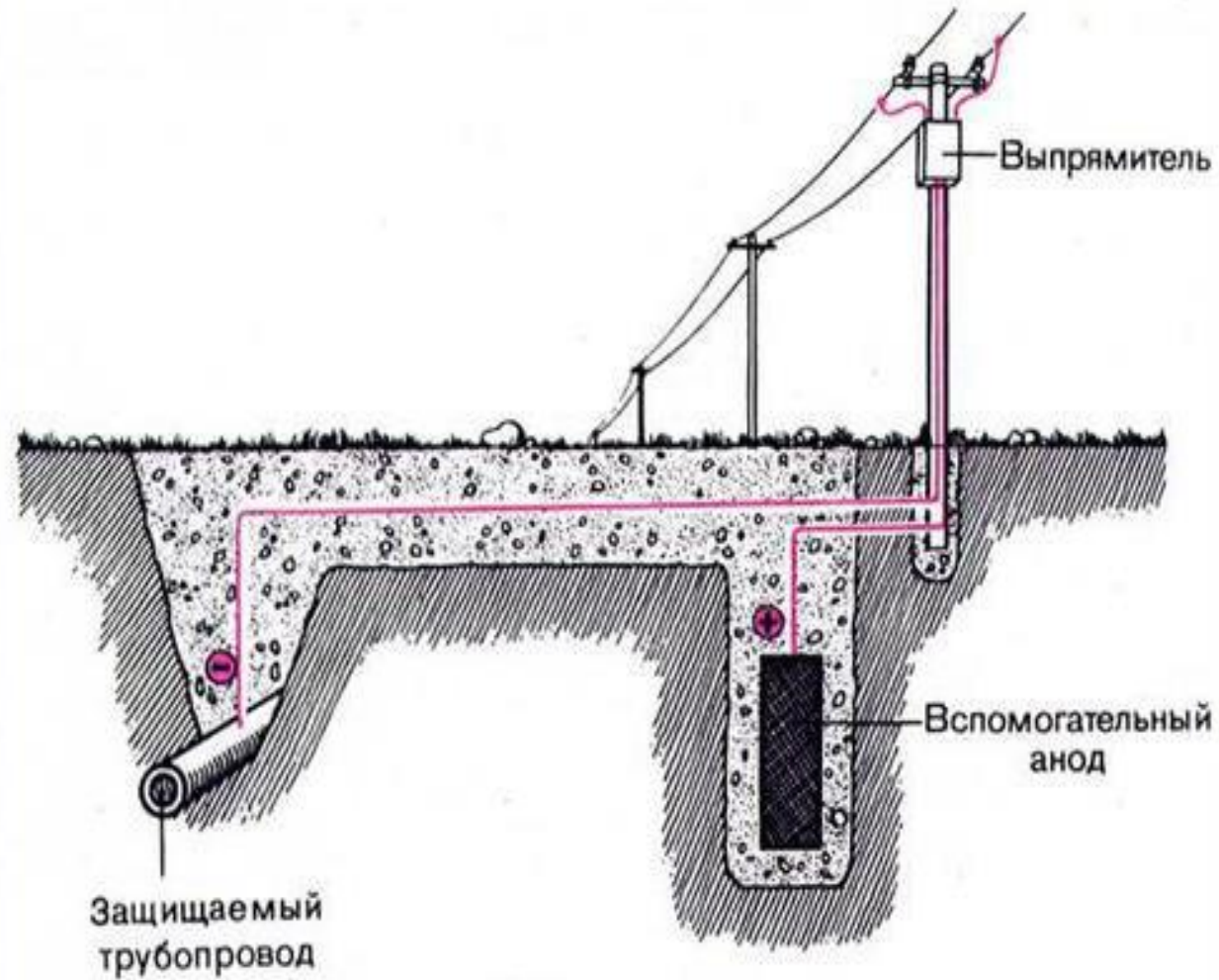
Пассивная катодная защита



Протектор – анод изготавливается из металлов, стоящих высоко в ряду напряжений – магния или цинка. В такой электрохимической паре вся коррозия происходит на протекторе.

Протектор периодически заменяется.

Активная катодная защита



Активная катодная защита основана на присоединении защищаемого металлического сооружения к отрицательному полюсу (катоде) внешнего источника постоянного электрического тока. К положительному полюсу подключается вспомогательный анод, изготовленный из железа или графита.

При подключении напряжения защищаемое сооружение становится источником электронов, и коррозия его не происходит.

Химические свойства среды

Обобщенные показатели:

Показатель кислотности-щелочности условий – pH .

$$pH = -\lg(a_{H^+}),$$

где a_{H^+} - активность иона H^+

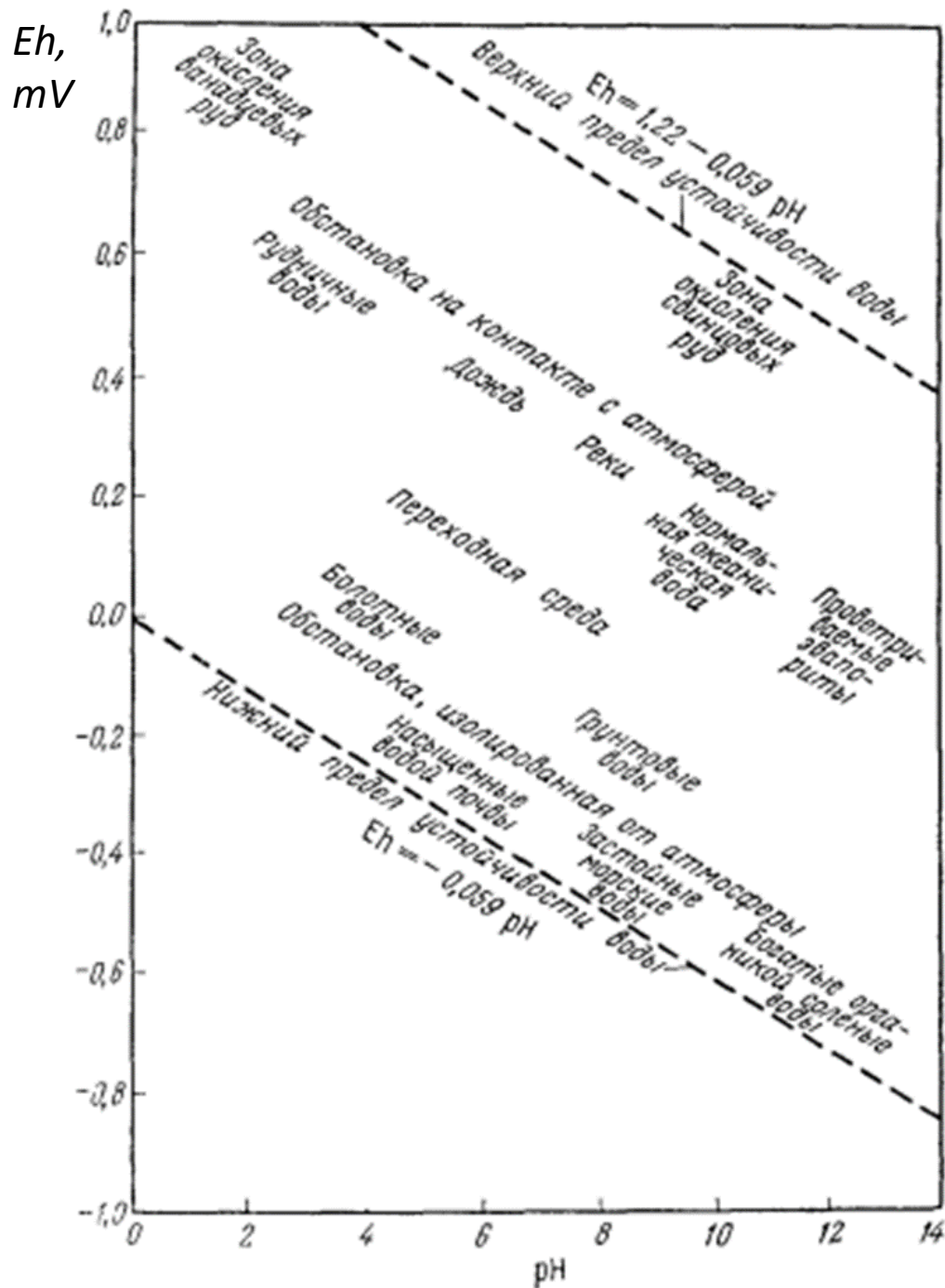
Показатель окислительно-восстановительных условий – Eh .

Уравнение Нернста:
$$Eh = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a(Ox)}{a(Red)} \right)$$

где Eh – потенциал среды относительно стандартного водородного электрода,
 E° - стандартный потенциал окислительно-восстановительной реакции,
 n – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции,
 F – число Фарадея.

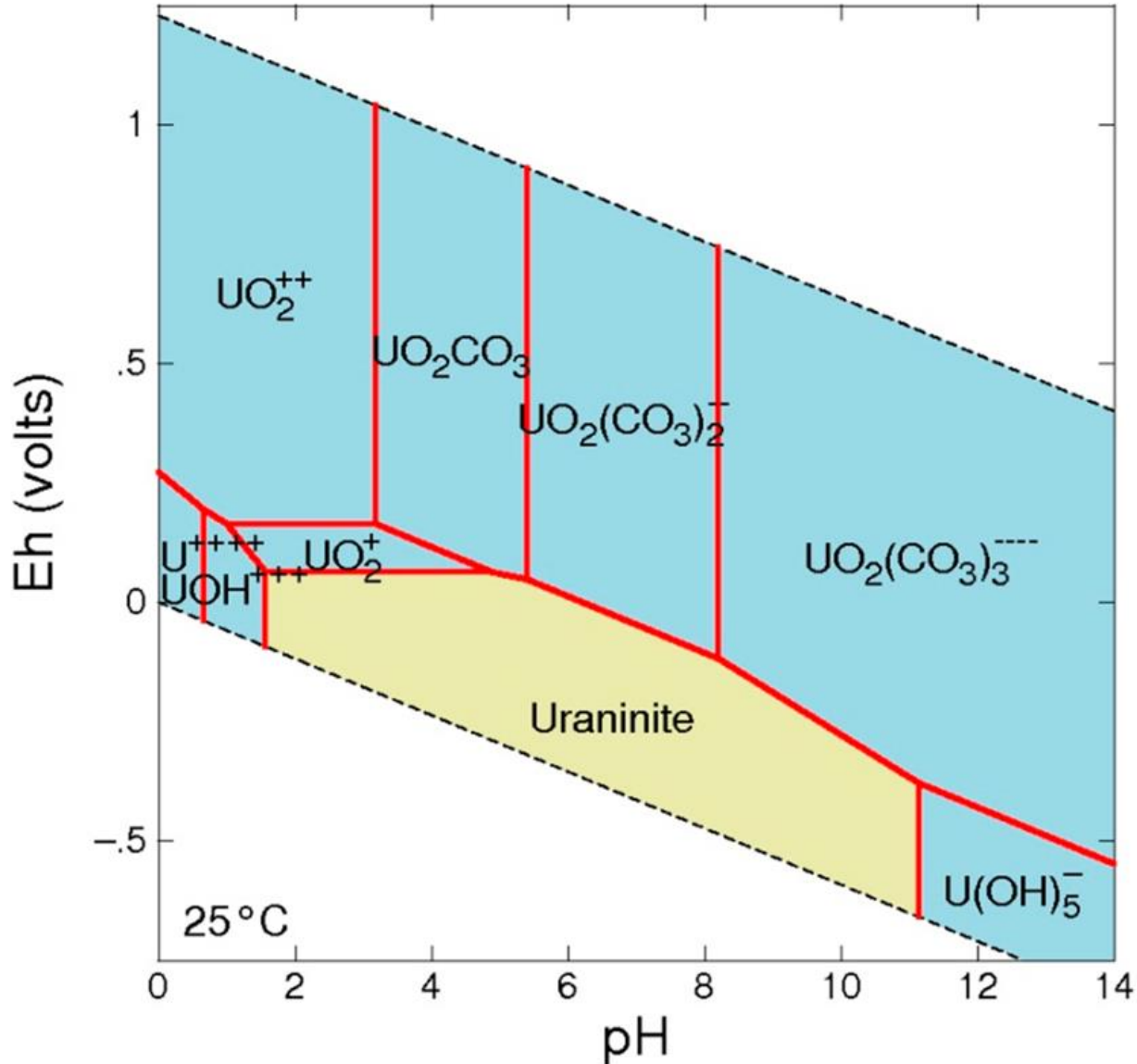
Необходимо помнить, что pH и Eh – это удобные обобщенные показатели, они не являются независимыми факторами состояния среды, и в свою очередь, определяются потенциал-задающими реакциями.

Диаграммы $pH - Eh$



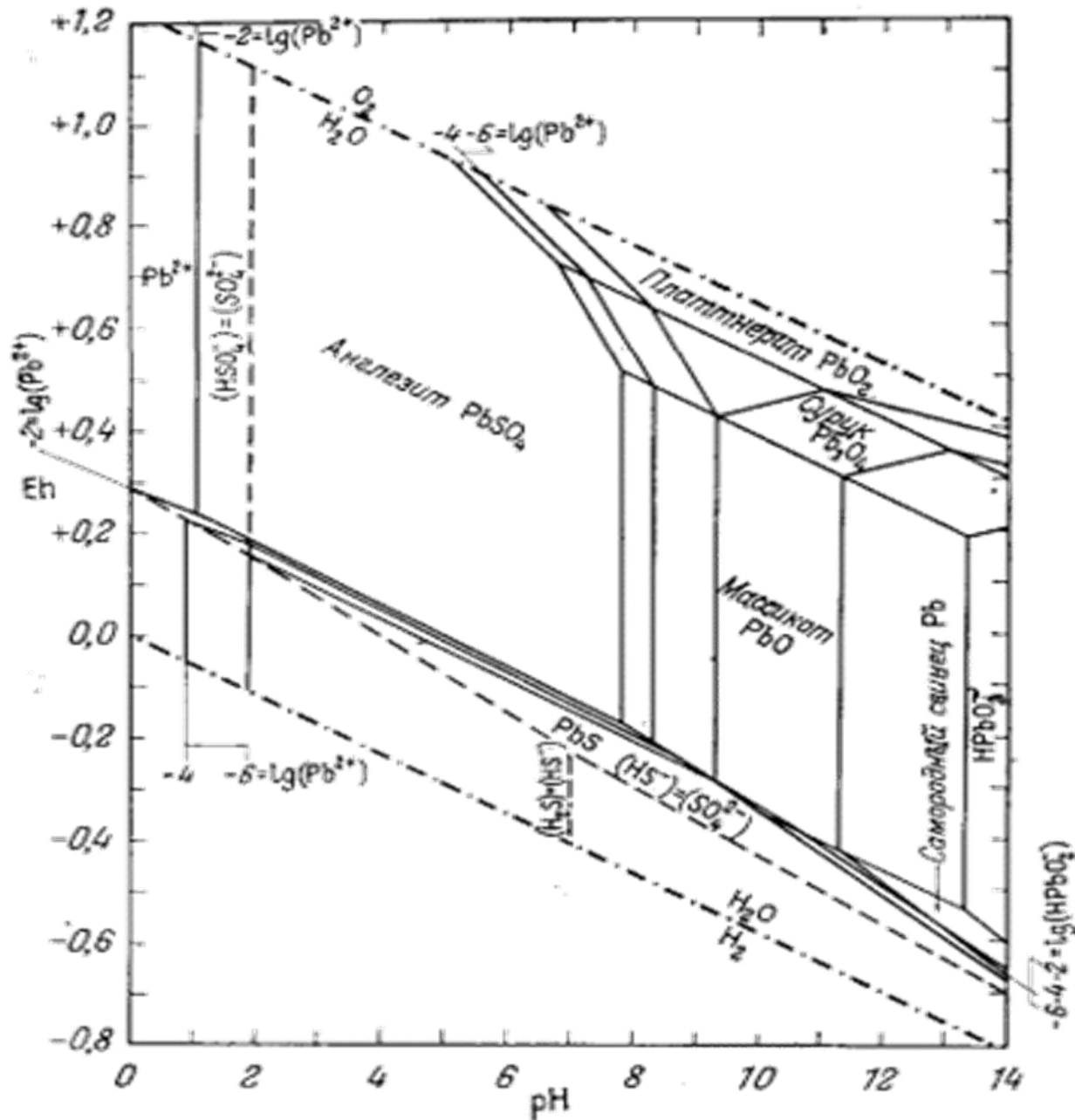
Характерные значения pH и Eh в природных средах. (По Гаррелс, Крайст, 1968)

Диаграммы $pH - Eh$



Область условий осаждения уранинита и преобладающие формы переноса урана в подземных водах.

Диаграммы $pH - Eh$



Устойчивость соединений свинца в корях выветривания . (По Гаррелс, Крайст, 1968)

(Система без карбонатного углерода, $\Sigma S=10^{-5}$, показаны изолинии для активности Pb в растворе 10^{-4} и 10^{-6} .)

