

# Факторы и общие характеристики миграции элементов

**Миграция химических элементов** (*migratio* – перемещение, *лат*) – перемещение химических элементов и их соединений под действием различных факторов, что сопровождается их концентрированием или рассеянием.

В результате миграции идут глобальные процессы перемещения вещества. Это обуславливает формирование геосфер, аномалий и аномальных полей, в том числе месторождений полезных ископаемых.

**Факторы миграции** (по А.Е. Ферсману):

1. **Внутренние** – это *свойства химических элементов*, определяемые строением атомов, их способность давать летучие или растворимые соединения, осаждаться из растворов и расплавов
2. **Внешние** – это *параметры обстановки миграции* (Т, Р, Eh, рН и другие свойства растворов, расплавов, аэрозолей, взвесей и т.д.)

# Внутренние факторы миграции

## Свойства атомов:

- **Гравитационные свойства атомов и соединений** определяют особенности миграции в гравитационном поле Земли. Это главный фактор образования геосфер. Магматические расплавы – ликвация, кристаллизационная дифференциация;
- **Термические свойства** определяют плавкость и летучесть элементов и их соединений в геологических и космических процессах (Hg, Tl, Be<sub>2</sub>O, GeO-GeO<sub>2</sub>).
- **Химические свойства** – валентность (U<sup>4+</sup> U<sup>6+</sup>), ионные радиусы (U<sup>4+</sup>, (UO<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>), устойчивость химических соединений (NaCl, Na<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), способность к комплексообразованию (Hg в воде).

# Внешние факторы миграции

- Термодинамические условия ( $T$ ,  $P$ ).
- Химическая обстановка ( $E_h$ ,  $pH$ , наличие органических кислот и др.)

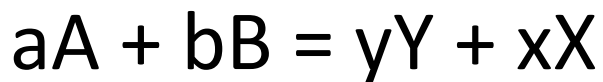
## *Константа равновесия:*

Скорость химических реакций прямо пропорциональна:

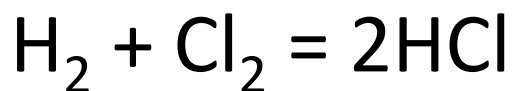
1 – произведению концентраций реагирующих веществ (закон действующих масс);

2 – активности реагирующих веществ

# Константа равновесия



$$K = \frac{[Y]^y \cdot [X]^x}{[A]^a \cdot [B]^b} - \text{константа равновесия}$$



$$K = \frac{[HCl]^2}{[H_2]^1 \cdot [Cl_2]^1} = 10^{8,4}$$

**Для каждой обратимой реакции можно определить константу равновесия, не зависящую от активных концентраций реагирующих веществ и меняющуюся только при изменении P - T° условий.**

Константа равновесия вычисляется разными методами.

Это справочная величина

# Произведение растворимости

Произведение молярных концентраций (активностей) ионов минерала в его насыщенном растворе – величина постоянная, именуемая произведением растворимости (ПР).



$$K_1 = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^{-}]^2}{[\text{CaF}_2]_{\text{тв}}} \rightarrow \text{так как CaF}_2\text{- твердое вещество, его}$$

активность (концентрация в растворе постоянна)

$\Rightarrow [\text{Ca}^{2+}] + [\text{F}^{-}]^2 = K \rightarrow$  величина постоянная в насыщенном растворе при постоянных  $P - T^\circ$  условиях.

Во сколько раз уменьшится содержание Ca, во столько раз увеличится содержание F.

Из этого следует, что если добавить в раствор соли Ca ( $\text{CaSO}_4$ ), то растворимость  $\text{CaF}_2$  понизится. То же и для других реакций.

# Общие особенности миграции

1. [Основной геохимический закон Гольдшмидта](#)
2. [Формы нахождения элементов](#)
3. [Кларки элементов](#)
4. [Характеристики миграции с помощью коэффициентов](#)
5. Ведущие элементы, принцип подвижных компонентов
6. Парагенные и запрещенные ассоциации элементов
7. Способность к минералообразованию и число минералов
8. [Принцип Ле-Шателье](#)
9. Величина pH
10. Окислительно-восстановительный потенциал
11. [Геохимические барьеры](#)

# 1. Основной геохимический закон Гольдшмидта

Согласно этому закону **абсолютное количество элементов, т.е. кларки зависят от строения атомного ядра, а распределение элементов, связанное с их миграцией, - от наружных электронов – от химических свойств.**

Этот вывод нуждается в корректировке, так как кларки зависят не только от строения ядра, но и от химических свойств – строения электронных оболочек.

В качестве примера можно напомнить, что земная кора есть продукт миграции элементов – выплавления базальтов из мантии и др. процессов. ***Но все же основные закономерности кларков зависят от строения атомных ядер.***



В то же время **миграция элементов зависит не только от их химических свойств, но и от их кларков**, которые во многом определяют содержания элементов в растворах и расплавах, их способность к осаждению, минералообразованию и т.д.

Роль кларков и химических свойств элемента в его геохимии неодинакова для разных элементов. Многие элементы с одинаковыми кларками в ЗК ведут себя резко различно (Ga, N и Co; Sn и U и т.д.), а элементами с разными кларками – сходно (S и Se; Ca и Sr и т.д.).

Поэтому **геохимия элемента в ЗК определяется как его химическими свойствами, так и величиной кларка**

## 4. Характеристика миграции с помощью коэффициентов

**Кларк концентрации (КК)**- отношение содержания элемента в данной системе к его кларку (Вернадский, 1937).

В основном используется для наглядности. Позволяет изображать множество элементов на одном графике. Из-за огромного различия содержаний элементов невозможно на одном графике показать содержание разных элементов.

Fe (4,65%)  $\rightarrow$  Au ( $4,3 \cdot 10^{-7}\%$ )  $\approx$  разница в  $10^7$  раз.

Логарифмический масштаб искажает реальные соотношения элементов.

Если  $КК < 1$ , то для повышения контрастности можно пользоваться обратной величиной – **кларком рассеяния (КР)** – **отношением кларка элемента в литосфере к его содержанию в данной системе.**

# Другие коэффициенты

## Th/U:

- в метаморфических породах возрастает;
- в корях выветривания возрастает;
- в органическом веществе снижается.

**SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Cl<sup>-</sup>** - позволяет отличать воды, связанные с зоной окисления сульфидов от вод континентального засоления.

Отношение **Fe/Mg** и **Si/Mg** дает информацию о глубине формирования пород.

Информативны изотопные отношения:

**<sup>129</sup>Xe/<sup>132</sup>Xe; <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He; <sup>86</sup>Sr/<sup>87</sup>Sr; <sup>12</sup>C/<sup>13</sup>C; <sup>10</sup>B/<sup>11</sup>B.**

Отношение **Mg/Cl** и **Br/Cl** позволяет отличать рассолы морского происхождения от континентальных и от рассолов выщелачивания.

Применяются и более сложные коэффициенты типа:

(Ba+Sr)/(V+Cr); Pb/Cu·Zn; (Ag·Pb)/(Mo·Sn)

## 5. Ведущие элементы, принцип подвижных компонентов

Химические элементы, ионы и соединения, определяющие условия миграции в данной системе, называются ведущими.

Число их невелико. Например, геохимия гидротермальных систем во многом определяется S, SiO<sub>2</sub>, F, Cl, CO<sub>2</sub>, H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup>

Геохимическое своеобразие океана определяется O, растворенным в воде, Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup> и небольшим количеством других элементов.

В таежных болотах ведущими являются Fe<sup>2+</sup>, H<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup> и др.

Химические элементы с малыми кларками не могут быть ведущими из-за малых концентраций в системах – они вынуждены мигрировать в той обстановке, которую создают ведущие элементы.

Различие в кларках определяет ведущую роль S и второстепенную Те, ведущее значение Na и K и второстепенное Li, Rb, Cs.

Малораспространенные, в том числе редкие элементы, в местах их концентрирования (например, в месторождениях), становятся ведущими (U, Mo, Hg).

Но ведущее значение элемента зависит не только от его кларка. **Важно, чтобы элемент мигрировал и накапливался в данной системе. Распространенные, но слабо мигрирующие элементы не являются ведущими. Один и тот же элемент в разных системах может быть и ведущим и второстепенным.**

Например, Fe железо может играть важную роль в гидротермальных системах, но его роль невелика в почвах пустынь, в водах океана.

**Наконец, если элемент интенсивно мигрирует, но не накапливается, он так же не является ведущим.** Так, Na и Cl энергично выщелачиваются из коры выветривания и не являются там ведущими. Только в соляных озерах, где Na и Cl мигрируют и накапливаются, становятся ведущими.

**Принцип подвижных компонентов (Перельман А.И.): геохимические особенности системы определяются ведущими элементами, т.е. элементами с высокими кларками, наиболее активно мигрирующими и накапливающимися.**

## 6. Парагенные и запрещенные ассоциации

Понятие о парагенезисе элементов ввел в 1909 г В.И. Вернадский.

**Парагенная ассоциация элементов обусловлена единым процессом.** Она может быть как одновременной, так и неодновременной, связанной, например, с последовательным осаждением элементов при постепенном охлаждении расплава или раствора.

До В.И. Вернадского существовало понятие о парагенезисе минералов.

*Чисто пространственную ассоциацию элементов и минералов, не связанную генетически В.И. Лебедев именует **парастерезисом***

Наиболее изучены **парагенные ассоциации элементов в минералах**. Парагенезис в минералах объясняется законами кристаллохимии (Fe и S в пирите; Fe, Mg, Si, O в оливине и т.д.).

Более сложны и разнообразны **парагенезисы элементов-примесей** (оливин – примесь Ni, Co; ПШ - Rb, Cs, Li, Tl, Be, Ca, Ba, Sr и др.).

Причины образования подобных ассоциаций разнообразны: близость ионных радиусов, радиоактивный распад, сорбция и др.



Хорошо изучены парагенные ассоциации в горных породах и рудах.

**У/основные** – Mg, Cr, Ni, Co, Fe, Mn, Pd Pt

**Пегматиты** – K, Rb, Cs, Li, Be, REE, Zr, Nb, Ta, F, B и др.

**Экзогенные урановые руды** – Mo, Se, V, Re

Различают также ***запрещенные ассоциации элементов, т.е. ассоциации, невозможные в данной системе.*** Например, Ni и Ba в минералах; Cr и U в рудах; Cu и Mn в осадочных формациях

## **7. Способность к минералообразованию и число минералов**

Разнообразие миграции элемента характеризует число его минералов, число генетических типов рудных месторождений и т.д.

Разнообразие миграции зависит от кларка и химических свойств элемента. Для близких по химическим свойствам элементов разнообразие миграции уменьшается с уменьшением кларка:

К – Cs; S – Se и т.д.

**От кларка зависит способность элемента к минералообразованию: число минералов уменьшается с уменьшением кларка.**

По А.А. Саукову, для элементов с кларком от 1% до 10 % среднее число минералов на 1 элемент – 239, а для элементов с кларком  $10^{-5}$  –  $10^{-6}$  % - только 23.

*Прямой пропорциональности здесь нет, так как элементы характеризуются разными химическими свойствами.* Но роль кларков очевидна. Почему?

Потому, что с уменьшением кларков уменьшается активная концентрация элементов (при сходных химических свойствах), труднее достигается произведение растворимости и выпадение самостоятельной твердой фазы из вод и расплавов.

Так, **высокие кларки** Na, K, Ca, Mg определяют большие их концентрации в водах и *возможность осаждения* при испарении вод.

**Малые кларки** Cs и Ra определяют столь низкие их содержания в водах, что *осаждение* и минералообразование этих металлов при испарении вод *не происходит*.

Поэтому в природе известны легкорастворимые соли Na, K, Ca, Mg и не известны Cs и Ra, хотя по свойствам и интенсивности миграции Cs и Ra вполне могли бы концентрироваться при испарении.

Вторичные минералы U распространены только на урановых месторождениях, где содержание U высокое. Там обнаружены фосфаты, арсенаты, молибдаты, ванадаты, сульфаты, карбонаты уранила. Вне месторождений эти минералы крайне редки. Если бы U имел кларк как Ca и Fe, его вторичные минералы были бы распространены так же широко, как кальцит, гипс, лимонит.

**Способность элементов к минералообразованию характеризует отношение числа минералов данного элемента к его кларку в земной коре.**

Обозначается буквой **M**

Наибольшей способностью к минералообразованию обладают Au, Bi, Te, которые при очень низких кларках ( $p \cdot 10^{-7}\%$ ) все же образуют единицы или десятки собственных минералов. Если бы у Na или Ca были такие кларки, они бы не имели собственных минералов (как Ra и Cs).

Sc – кларк  $22 \cdot 10^{-4}\%$  имеет всего 4 собственных минерала: тортвейтит ( $(ScY)_2Si_2O_7$ ), баццит ( $Sc_2Be_3Si_6O_{18}$ ), джервисит ( $NaScSi_2O_6$ ), каскандит ( $CaScSi_3O_8(OH)$ ) и стерритит (кольбекит) ( $ScPO_4 \cdot 2H_2O$ )

Квятковский Е.М. элементы с большой способностью к минералообразованию назвал минералофильными (Bi, Te, Se, U, S), а с малой – минералофобными (Ga, Rb, Sc, In, Tl, REE и др.).

Различие в кларках определяет и некоторые законы минералообразования. Например, редкие анионы ( $CrO_4^{2-}$ ,  $SeO_4^{2-}$ ,  $MoO_4^{2-}$ ) обычно соединяются с распространенными катионами, а редкие катионы ( $Li^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Cd^{2+}$  и др.) – с распространенными анионами.

## 8. Принцип Ле-Шателье

Согласно этому принципу **«изменения в равновесных системах происходят в направлении, противодействующем внешнему воздействию»**.

Принцип был разработан для термодинамики в 1884г. Доказан (обоснован) К.Ф. Брауном в 1887г. Звучит как **правило Ле Шателье – Брауна**.

Примеры:

1. При остывании магматического очага кристаллизуются минералы, образование которых сопровождается выделением тепла, противодействующего понижению температуры.
2. При замерзании воды идут реакции образования льда, сопровождающиеся выделением тепла. При таянии льда идут реакции с поглощением тепла.
3. При увеличении давления образуются более плотные минералы - лед тает.
4. В соляных озерах осенью осаждаются минералы. Их образование сопровождается выделением тепла. Весной они растворяются.

**Следовательно, принцип Ле Шателье позволяет определить направление процесса при изменении внешних условий:  $P$ ,  $T$  и концентраций.**

**Он применим только к равновесным системам.**

## 9. Величина рН

Диссоциация воды:

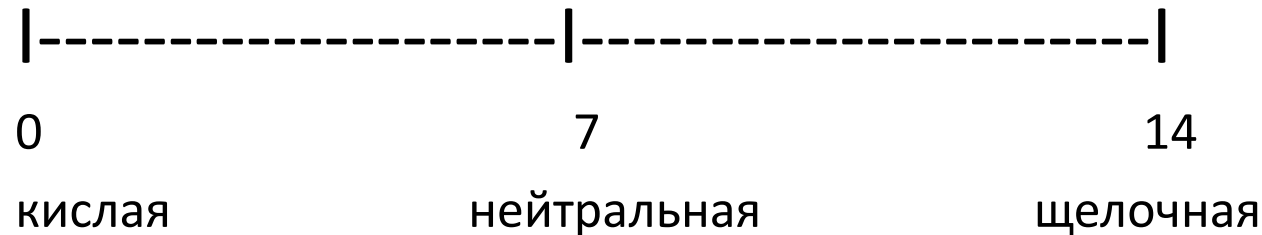


$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

$$\text{Отсюда } [\text{H}^+] = 10^{-7}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-7}$$

$$\mathbf{pH = -\lg[H^+]}$$



Речные воды рН=5-6,5;

Воды почв и торфяных болот рН=3,5-6,5;

Воды океана рН=8,1-8,3;

Озера пустынь рН=8,0-13;



# Окислительно-восстановительный потенциал

Окислительно-восстановительные процессы чрезвычайно характерны для земной коры.

**Окислителями могут быть все элементы и ионы, способные принимать электроны, а восстановителями – отдавать их.**

Важнейший окислитель – кислород ( $O_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $O_3$  и др.). Это связано как с его высоким кларком, так и с химической активностью.

К важнейшим окислителям относятся S (в форме  $SO_4^{2-}$ ), C ( $CO_2$ ), N ( $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$  и др.), Fe ( $Fe^{3+}$ ), Mn ( $Mn^{4+}$ ,  $Mn^{3+}$ ).

Самый сильный восстановитель – «**гидратированный электрон**»  $\bar{e}_{aq}$ , который образуется, например, при радиолизе воды. Сильный восстановитель и другой продукт радиолиза – **атомарный водород**.

В реальных условиях важнейшие восстановители – это **молекулярный водород ( $H_2$ )**, **сероводород ( $H_2S$ )**, **соединения углерода ( $CH_4$ ,  $CO$ , различные органические соединения)**, **Fe ( $Fe^{2+}$ )**, **Mn ( $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ )** и др.

Окисление **обязательно сопровождается восстановлением**, но в геохимии принято говорить только об одной стороне процесса.

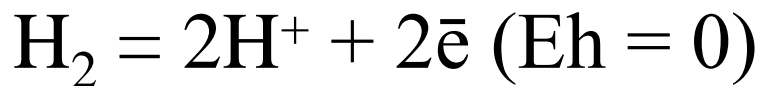
Так при образовании зоны окисления говорят об окислении S, Fe, Cu, но не говорят о восстановлении кислорода.

Каждая система может быть охарактеризована по уровню окисленности – восстановленности среды.

Говорят об окислительной, слабо окислительной, резко восстановительной.

Для количественной оценки окислительно-восстановительной среды используют  $E_h$  – окислительно-восстановительный потенциал, измеряемый в вольтах (В, мВ).

Eh рассматривается по отношению к потенциалу нормального водородного электрода



(+)  $\text{Eh} > 0$  – окисление

(-)  $\text{Eh} < 0$  – восстановление

Два типа реакций являются крайними для поверхности Земли

При pH = 0	$\text{H}_2\text{O} = \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$	При pH = 7	$\text{Eh}_{\text{O}_1} = +0,81 \text{ В}$
	$\text{Eh}_{\text{O}_1} = +1,23 \text{ В}$		
	Восстановление водорода		
	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$		$\text{Eh}_{\text{O}_1} = - 0,41 \text{ В}$
	$\text{Eh}_{\text{O}_2} = 0 \text{ В}$		

Eh и pH связаны между собой:

Увеличение pH на 1 меняет Eh на – 0,06 В

Уменьшение pH на 1 меняет Eh на + 0,06 В

**Окислительная.** Характеризуется значениями  $E_h > + (100 - 150)$  мВ, присутствием в воде свободного кислорода, а также целого ряда элементов в высшей форме своей валентности ( $Fe^{3+}$ ,  $Mo^{6+}$ ,  $As^{5-}$ ,  $V^{5+}$ ,  $U^{6+}$ ,  $Sr^{4+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ). Ситуация, наиболее часто встречающаяся в поверхностных водах.

**Переходная окислительно-восстановительная.**

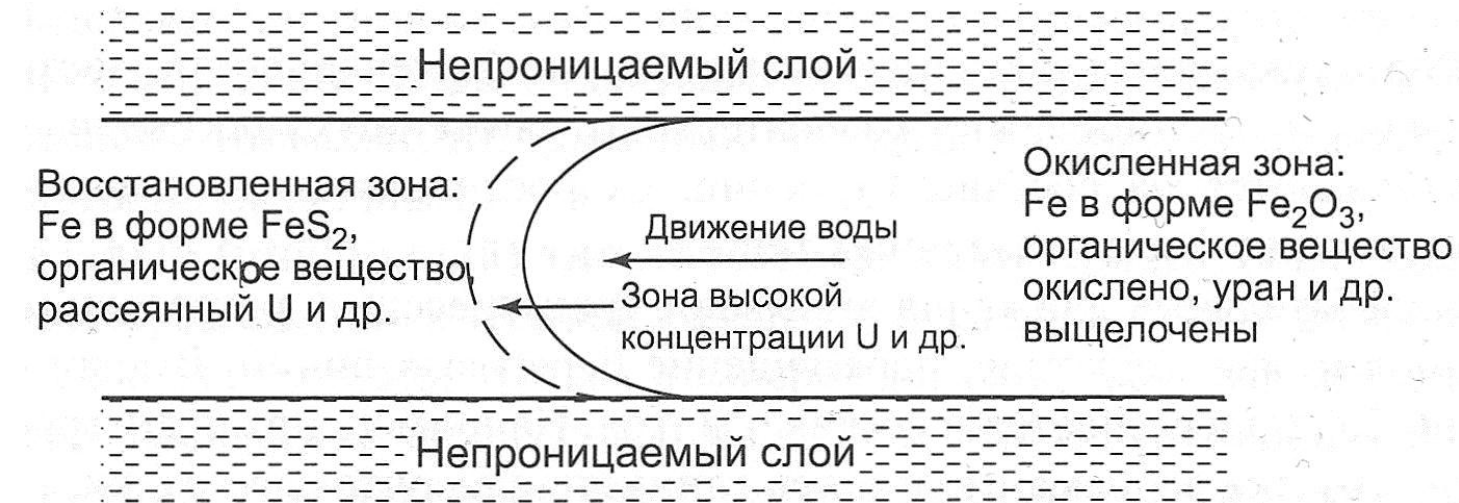
Определяется величинами  $E_h$  от 0 до + 100 мВ, неустойчивым геохимическим режимом и переменным содержанием сероводорода и кислорода. В этих условиях протекает как слабое окисление, так и слабое восстановление целого ряда металлов;

**Восстановительная.** Характеризуется значениями  $E_h < 0$ . Типична для подземных вод, где присутствуют металлы низких степеней валентности ( $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mo^{4+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $U^{4+}$ ), а также сероводород.

# Окислительно-восстановительные обстановки миграции

- 1. Ультраокислительная:**  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Tl}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Se}^{6+}$ ,  $\text{U}^{6+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{N}^{5+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  (например, содовые озера, щелочные почвы сухих степей и пустынь);
- 2. Окислительная:**  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{U}^{6+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  (например, океаны, реки, озера);
- 3. Слабоокислительная:**  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{U}^{6+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  (например, многие трещинные воды скальных пород);
- 4. Слабовосстановительная:**  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  (например, магма);
- 5. Восстановительная:**  $\text{Fe}^{2+}$  (например, гидротермы с  $\text{H}_2\text{S}$ , сероводородные илы морей и соляных озер, породы Луны, болота тайги, тундры, влажных тропиков);
- 6. Ультравосстановительная:**  $\text{Fe}^0$ , возможно  $\text{Si}^0$  (например, железные и каменные метеориты, нижняя мантия, земное ядро);

При изменении окислительно-восстановительных условий возникают геохимические барьеры: **окислительные** или **восстановительные**



pH < 6 Eh ~ -0,2 В $\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + \bar{e}$ $\text{U}^{6+} + \bar{e} = \text{U}^{4+}$	pH > 6 Eh ~ +0,2 В $\text{Fe}^{3+}; \text{U}^{6+}$
---	--	--

Окисление Fe идет с восстановлением  $\text{U}^{6+}$ . Восстановление  $\text{U}^{6+}$  заканчивается после окисления всего  $\text{Fe}^{2+}$