

ЗНАЧЕНИЕ ВОДЫ КАК ОСНОВНОГО АГЕНТА В ЗОНЕ ГИПЕРГЕНЕЗА

© 2011 г. В.Ф. Салтыков
Саратовский госуниверситет

Введение. В зоне гипергенеза вода выполняет три функции: принимает активное участие при разрушении горных пород совместно с другими агентами (различные кислоты, CO_2 , органические остатки и др.), является носителем растворенных веществ, вследствие чего происходит взаимодействие молекул воды с ионами. При образовании минералов она нередко входит в их структуру (кристаллогидраты). Эти процессы взаимосвязаны между собой в пространстве и во времени. Большое значение имеет динамика движения водных растворов, которая зачастую определяет зональность минералообразования.

Несмотря на многолетние исследования, значимость воды как основного агента в различных геологических процессах выявлена пока что недостаточно. Лишь в отдельных работах этому вопросу уделено существенное внимание. Поэтому следует рассмотреть основные черты свойств воды и водных растворов, без учета которых трудно понять формирование хомогенных аллитов. Многие сведения известны достаточно давно, но они главным образом использовались для выяснения характера процессов в корях выветривания и игнорировались при обсуждении вопросов происхождения хомогенных пород, несмотря на определяющее влияние воды. Эти обстоятельства вынуждают сделать обзор основных представлений, показывающих взаимодействие воды и растворенных веществ.

Роль воды при разрушении алюмосиликатов и переносе вещества. По совре-

менным представлениям жидкая вода является однородной, полностью водородно-связанной системой с тетраэдрическим характером связей между молекулами, с широким распределением энергии водородных межмолекулярных связей и $\text{O}-\text{O}$ расстояний, имеющих колебания от 2,75 до 3,05 Å [6]. Эти связи способны изгибаться. Наличие анизотропного распределения плотности заряда в молекуле приводит к большим амплитудам колебаний атомов водорода как вдоль, так и поперек водородных связей. Их отличительной чертой является относительно низкая энергия. При их образовании, помимо электростатических сил, большой вклад вносит поляризация партнеров и частичный перенос заряда.

Молекула воды состоит из трех частей, расположенных U-образно, причем расстояния $\text{O}-\text{H}$ составляют 0,96 Å, а угол HOH – 103-106°. Она имеет тетраэдрическую структуру с двумя углами положительного и двумя углами отрицательного заряда. В связи с существованием зависимости структуры и свойств воды от растворенных ионов Дж. Д. Берналом и Р. Фаулером [3] введено понятие "структурная температура" раствора. Чем меньше влажность среды, тем больше степень искажения структуры воды.

Наиболее важными свойствами воды, влияющими на разрушение и растворение минералов, Л.А. Матвеева [8] считает ионизирующую способность, определяемую величиной диэлектрической проницаемости, и степень диссоциации воды, ионы которой участвуют в гидrolитическом расщеплении

алюмокремнекислородных связей в минералах. Структурные изменения в жидкой воде происходят под действием растворенных ионов, причем их влияние пропорционально плотности заряда и поляризующей силе иона. Это явление известно как гидратация ионов [12].

Растворяющая способность воды существенно связана с интенсивностью трансляционного движения ее молекул. Присутствие ионов, ослабляющих это движение, снижает растворяющую способность воды (положительная гидратация), а ионов с отрицательной гидратацией, наоборот, усиливает ее. Растворение протекает тем в большей степени, чем сильнее ближняя гидратация ионов [13]. Растворенные ионы уменьшают диэлектрическую постоянную, величина которой линейно зависит от концентрации солей, причем ее уменьшение тем больше, чем выше плотность заряда иона [8, 9].

Циркуляция воды в породах обусловлена размером пор и природой взаимодействия воды с физической поверхностью. Л.А. Матвеева [9] различает физически связанную воду, когда активные центры твердых веществ в силу сорбции отрывают водородные связи в растворителе. Ее количество растет с увеличением дефектности структуры минерала и степени его дисперсности. Также исследователь выделяет прочно- и рыхлосвязанную воду. Первая удаляется при температурах 200-300° С, располагается вблизи активных центров и достраивает решетку минерала путем взаимодействия с его катионами. По мере удаления от этих центров снижается температура выделения воды (120-170° С). На расстояниях до 200 Å располагается рыхлосвязанная вода, выделение которой происходит при температурах 20-120° С. Особо важную роль эта вода играет при взаимодействии с глинистыми минералами.

При крупной величине пор циркуляция осуществляется под действием силы тяжести. Конвективный массоперенос вещества

происходит со скоростями порядка 10^{-4} – 10^{-5} см/с в зонах активного водообмена и порядка 10^{-6} – 10^{-7} см/с в зонах замедленного водообмена. Именно с этой водой связан максимальный вынос химических элементов, особенно легкорастворимых. В тонкодисперсных системах движение воды возможно путем молекулярного обмена и диффузии вдоль зерен породы при скоростях менее 10^{-7} см/с. Они зависят от градиента концентрации.

Л.А. Матвеева [7, 9] подчеркивала, что вода выполняет двойную функцию: как активный реагент и как среда, в которой осуществляется перераспределение вещества и его удаление. Основная масса минералов разрушается по законам инконгруэнтного растворения с преимущественным переходом в раствор элементов, связанных ионами или сильнополярными типами связей. Наиболее прочными являются Si–O и Si–O–Si связи, обладающие ковалентным характером и максимальной энергией. Скорость разрушения минералов сильно зависит от их удельной поверхности и от присутствия комплексообразующих веществ (почвенные кислоты). В основе взаимодействия лежат два типа реакций: ион-дипольное соотношение катионов минерала с молекулами воды и их взаимодействие с ионами H^+ и OH^- по типу гидролиза. Вода выступает как ионизирующий растворитель. Образование коллоидных фаз нарастает к концу процесса разрушения минералов.

Понятие о гидратации ионов. Представление о гидратации ионов в растворах введено в 1891 г. И.А. Каблуковым. Затем оно было развито А.Ф. Капустинским и В.А. Кистяковским, благодаря чему возникла возможность объединения физического и химического подходов в теории растворов, в которых нашло свое место и координационная теория комплексных соединений. Крупным шагом явилась работа Дж. Д. Бернала и Р. Фаулера [3] о квазикристаллической структуре воды. Она позволила по-новому подойти к пониманию самого механиз-

ма образования координационных структур ион-дипольного характера и сделала возможным замену статических представлений динамическими.

Свойства водных растворов электролитов во многом зависят от взаимодействия ионов с молекулами воды, особенно с ближайшими к данному иону, что определяет частоту обмена этих молекул. О.Я. Самойлов [12] подробно изучил эту проблему. Он рассматривал гидратацию ионов не как связывание ионами какого-то числа молекул воды, а как действие ионов на трансляционное движение ближайших молекул воды. Оказалось, что ряд ионов уменьшает их подвижность (положительная гидратация), тогда как вокруг других она увеличивается, что названо отрицательной гидратацией. Основное значение имеет координационное число ионов, под которым О.Я. Самойлов понимал среднее число постоянно сменяемых молекул воды в окружении иона. Он заключил, что структура водных растворов определяется главным образом структурой воды и эта зависимость нарастает по мере увеличения степени разбавления растворов.

А.М. Блох [4] отмечал, что положительная гидратация способствует возрастанию прочности водородных связей в растворе, а отрицательная – ее убыванию. Упорядочивающие эффекты ионов увеличиваются по мере роста энергии взаимодействия системы ион – вода, т. е. плотности зарядов ионов. Чем меньше радиус иона при одном и том же заряде, тем интенсивнее проявляется его способность упорядочивать структуру воды и уменьшать подвижность ее молекул. Для ионов Ca^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} характерна положительная гидратация. Ионы OH^- и H^+ обладают высоким упорядочивающим эффектом. Анионы кислот увеличивают поляризуемость воды.

О.Я. Самойлов показал, что упорядоченность во взаимном расположении частиц в растворе быстро убывает с ростом расстояния от них. Дж. Д. Бернал и Р. Фаулер указывали на три переменные, влияющие на

структуру воды: радиусы координационных сфер, число атомов в них и размытость самих сфер. О.Я. Самойлов понимал под трансляционным движением сумму временных положений равновесия и скачкообразных перемещений из одного состояния в другое. Оно соответствует самодиффузии и представляет характерную черту жидкости. Обмен определяется величиной потенциального барьера. Она зависит не от полных значений энергии взаимодействия, а только от изменения энергии на очень малых расстояниях вблизи иона. По мере увеличения частоты обмена гидратация ослабляется. Эти соображения о подвижности молекул воды вокруг ионов находятся в полном соответствии с представлением о "структурной температуре", развитым Дж. Д. Берналом.

Ослабление трансляционного движения молекул воды приводит к уменьшению коэффициента активности воды, и, наоборот, при переходе от гидратирующихся катионов к ионам с отрицательной гидратацией коэффициент активности смещается в сторону больших концентраций раствора. Ионы искажают структуру воды, что обусловлено различием характера взаимодействия ионов с молекулами воды. Ближняя упорядоченность в концентрированных водных растворах сходна с таковой, свойственной для кристаллогидратов. Следовательно, в разбавленных растворах их структура приближается к структуре воды, тогда как при возрастании концентрации – к структуре кристаллогидратов. При этом она более характерна для низких температур, а при высоких может не проявляться.

Изложенные представления о гидратации ионов получили широкое применение в химии, а в геологии их значение в полной мере используется недостаточно, на что обратил внимание А.М. Блох. В то же время они имеют значительную ценность. В этом отношении следует отметить работы Л.А. Матвеевой [7-9], когда она изучала механизмы разрушения алюмосиликатов и пе-

реноса алюминия в разбавленных растворах. Важность явления гидратации ионов подчеркивается установленным фактом существования ионов алюминия, окруженных различным количеством молекул воды, число которых меняется при гидролизе в зависимости от величины рН. В настоящее время доказан гидролиз иона Al^{3+} с образованием ряда $[Al(H_2O)_6]^{3+} \rightarrow [Al(H_2O)_5(OH)]^{2+} \rightarrow [Al(H_2O)_4(OH)_2]^+ \rightarrow [Al(H_2O)_3(OH)_3]^0 \rightarrow [Al(H_2O)_2(OH)_4]^-$. При этом такие формы достаточно уверенно располагаются на шкале рН с изменением их количественного содержания (рис.). В меньшей степени изуче-

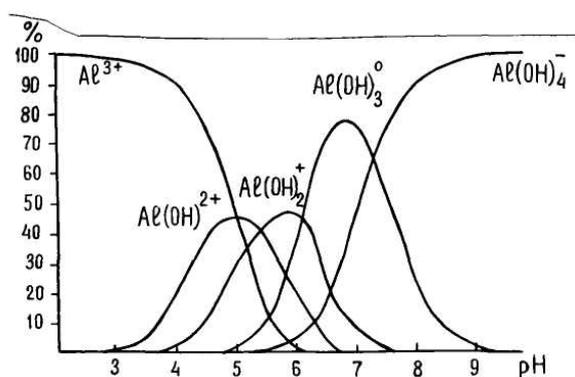


Рис. Кривые распределения гидроксокомплексов алюминия в зависимости от величины рН [10]

на гидратация ионов Si, но и в этом случае отмечается их гидролиз, сопровождаемый изменением количества присоединенных молекул воды при нарастании полимеризации. Для хемогенных продуктов, таких как аллофан-гиббситовые породы, явление гидратации ионов в исходных растворах играет зачастую определяющую роль при выяснении их генезиса. Эти породы содержат в своем составе разнообразные кристаллогидраты, установление кристаллохимических формул которых возможно провести только с учетом явлений гидратации ионов.

Положение форм воды в кристаллогидратах. При изучении гидратации ионов О.Я. Самойлов показал, что взаимодействие между водой и растворенным веществом изменяется в ряду вода — разбавленный или

концентрированный раствор. При этом, по мере увеличения концентрации химического элемента в растворе, наблюдается приближение склонности к формированию кристаллогидратов. Дж. Д. Бернал [2] отметил, что устойчивость солевых гидратов зависит от способности молекул воды действовать в качестве распределителя электростатических зарядов. Если положительный ион окружен молекулами воды, то он фактически заменяется ионом большего объема и того же заряда, но с меньшей плотностью, что влияет на его активность при взаимодействии с другими ионами. Концентрация молекул воды вокруг катионов, особенно вокруг небольших и сильно заряженных ионов, объясняет большинство известных структурных типов гидратов. Этот исследователь предложил свою классификацию, которая, однако, в дальнейшем не получила развития. Он отметил, что молекулы воды образуют трехмерную сферу вокруг катиона, при этом атомы водорода направлены наружу. Он заключил: "Изучение структуры гидратированных кристаллов может внести большую ясность в вопрос о поведении ионов и молекул в растворе, в особенности при больших концентрациях, когда действие молекул воды, расположенных в первой координационной сфере, является наибольшим" [2, с.659].

Рассматривая некоторые итоги изучения конституции минералов, Ф.В. Чухров заметил, что "... основой суждения о природе рядов минералов с различной степенью упорядоченности является представление о первоначальной кристаллизации метастабильных неупорядоченных крайних членов, которые впоследствии постепенно переходят в стабильные упорядоченные" [16, с.73]. Это позволяет объяснить различия свойств минералов одного и того же структурного типа и одинакового состава, равно как и несоответствия их морфологических особенностей. Говоря о положении воды в структуре минерала, Ф.В. Чухров признает неправильным ее деление на конституционную и

кристаллизационную, так как последняя также присуща конституции минерала. Он выделяет молекулярную и ионную формы вхождения воды. В первую включена вода в кристаллогидратах, количество молекул которой ограничено, а ее выделение вызывает разрушение структуры. Вода в каналах (цеолитная) является разновидностью. К ионным формам отнесены гидроксильная и оксониевая вода, при этом первая из них характеризуется более сильной связью в структуре.

Этот вопрос подробно исследован в работе Е.В. Рожковой с коллегами [11], где также обсуждалась классификация Дж.Д. Бернала. Они считали, что наиболее последовательная классификация для структур, в которых молекулы воды координированы вокруг атома металла, дана Уэллсом (Wells, 1954). Основной структурной единицей признано существование комплексов $Me^{n+}(H_2O)_m$, которые образуют трехмерные каркасы. Авторы в своих исследованиях применяли инфракрасную спектроскопию (ИКС), дифференциальный термический анализ (ДТА) и рентгенографию. Они детально описали некоторые сульфаты. Для такого крупного аниона как SO_4^{2-} устойчивые кристаллические решетки возможны лишь при сочетании его с ионами металлов Me^{2+} , причем атомы с малыми радиусами присутствуют в гидратированном состоянии с образованием аквакомплексов. При этом чем меньше размер катиона, тем большее количество молекул воды связано с ним. В частности, сульфаты Al и Fe встречаются исключительно в виде водных соединений. По их мнению, для многих сульфатов представление о корреляции температуры выделения воды с энергией в решетке, является маловероятным.

Е.В. Рожкова с коллегами предложили следующие виды воды в структурах минералов: кристаллизационную, входящую в структуру; адсорбционную (межслоевую), расположенную слоями в структуре; структурно-свободную (цеолитную), занимающую

пустоты в структуре. Каждому состоянию вещества соответствует строго определенное расположение и количество воды. Изменение того или иного сопровождается нарушениями в структуре с переходом в другую фазу. Следовательно, вода является необходимым компонентом минерала, как и любой другой атом или ион. Ее удаление ведет к аморфизации вещества. В общем виде переход в процессе обезвоживания можно изобразить схемой: кристалл I.nH₂O → кристалл II.mH₂O → кристалл III безводный. Эта схема в целом подтверждается экспериментальными данными и геологическими наблюдениями. Переход может осуществляться или через аморфизацию вещества, или через образование смесей различно гидратированных фаз.

Характер образующихся минералов определяется устойчивостью промежуточных видов, дегидратированных в различных условиях. Эффект термогравиметрии дает лишь общую энергию превращения всей кристаллической решетки, а не энергию связи выделившейся воды. При этом она удаляется не обязательно скачками, но и постепенно в течение длительного интервала температур. Области выделения различно расположенных молекул воды зачастую перекрываются, так что температура не может служить основой для определения расположения воды и даже не фиксирует ее форму (H₂O или OH). Заметим, что последнее высказанное положение вызывает серьезные возражения, так как нередко оно не подкреплено экспериментальными данными. По рентгенографии при дегидратации фиксируется изменение параметров кристаллической решетки. Начало аморфизации вещества познается по ослаблению дифракционной картины вплоть до полного исчезновения рефлексов. Процесс дегидратации обычно изучается ИКС и термогравиметрией.

С.Н. Андреев и Т.Г. Баличева [1] установили, что молекулы воды в кристаллогидратах часто ведут себя как сильные кислоты. Полярзация O – H связи происходит

вследствие образования водородной связи. Они предлагали рассматривать аквакомплексы металлов в качестве структурных элементов. В сводке по структуре кристаллогидратов С.И. Дракин с коллегами [5] показали, что окружение катионов молекулами воды определяется не только требованиями плотнейшей упаковки частиц в кристалле, меняющимися в зависимости от размеров и конфигурации анионов, сколько особенностями взаимодействия ион – вода. Важное значение имеют аквакомплексы, которые могут существовать и в водных растворах. Окружение молекулами воды можно рассматривать как начало образования структурных элементов кристалла.

Заключение. Представленные результаты экспериментальных и теоретических исследований показывают значимость познания поведения воды при изучении процессов выветривания, условий переноса вещества и образовании кристаллических фаз. Если для первых двух аспектов, в том числе и для теории растворов, установленные закономерности применяются в геологии, хотя нечасто и недостаточно, то в минералогии продолжает доминировать представление о простом присоединении молекул воды к минералам, что в принципе не соответствует действительности, так как оно упрощает картину расположения различных форм воды в структуре.

Этому способствует и отсутствие общепринятой классификации форм воды в минералах. В этом отношении наиболее подходящей является схема их деления, предложенная Ф.В. Чухровым. Она отражает не только состав воды, но и ее положение в структуре. При этом молекулярная форма в минералах сопрягается с теорией гидратации ионов О.Я. Самойлова и теорией структуры обычной воды Дж.Д. Бернала. Такой подход применим к кристаллогидратам, для которых свойственны аквакомплексы, являющиеся структурными элементами. Молекулы свободной воды, располагающиеся в каналах структуры (цеолитный тип), долж-

ны в формуле приписываться самостоятельно, как это обычно и делается. К сожалению, рядом исследователей термины "молекулярная, гидроксильная, оксониевая, цеолитная вода" почему-то признаются ненаучными. В силу чего в минералогической литературе приводятся кристаллохимические формулы, в которых молекулы воды присоединяются без указания их структурного положения.

В работе Н.П. Юшкина и Г.С. Назаровой [17] важнейшими проблемами учения о минералоидах указываются конституция, систематика и номенклатура, а также их трансформация от коллоидных до кристаллических фаз с учетом параметров среды минералообразования. Они изучили ряд от гидрозолей через твердые гели к кристаллам и показали, что, несмотря на существенные колебания содержаний отдельных компонентов, изученные коллоиды обладают вполне определенной химической конституцией. Количество гидроксила заметно увеличивается в процессе затвердевания коллоидов. В гидрозолях больше слабосвязанной воды и для них свойственны неустойчивые соотношения между различными формами, что трактуется исследователями как указание на присутствие только ближнего порядка в структуре. В качестве примера авторы приводят аллофан. Для алюмофосфатных гелей они показали роль отношения Al/OH при формировании минералов.

Более строгий подход при установлении кристаллохимических формул минералов продемонстрирован в работе В.Ф. Салтыкова и А.Н. Калинкина [15], где предложена систематика сульфатов алюминия. За основу принято положение о существовании аквагидроксоионов алюминия, состав которых зависит от величины рН и значений отношений SO_4/Al и OH/Al . При этом раздельное расположение молекул воды и гидроксильных группировок позволяет оценить их количество в структурах и тем самым сопоставить с термическим поведением минералов. Последнее обстоятельство примене-

но при изучении гидробазальюминита [14]. Такой же подход используется при установлении состава карбонатов алюминия, а также алюмокремневого соединения – аллофана. Аналогичная трактовка при исследовании различных форм воды в минералах может разрешить ряд неопределенностей, возникающих при изучении кристаллогидратов. Эти материалы дают возможность для уточнения генетической модели возникновения хемогенных аллитов, в частности, аллофан-гиббситовых пород.

Л и т е р а т у р а

1. Андреев С.Н., Баличева Т.Г. О состоянии молекул воды в кристаллогидратах солей некоторых элементов // Докл. АН СССР. – 1963. – Т.148. – № 1. – С.86-88.
2. Бернал Дж. Д. Роль воды в кристаллических веществах // Успехи химии. – 1956. – Т.25. – Вып.5. – С.643-661.
3. Бернал Дж. Д., Фаулер Р. Структура воды и ионных растворов // Успехи физической химии. – 1934. – Т.14. – Вып.5. – С.586-644.
4. Блох А.М. Водородные связи в воде и их значение для геологических интерпретаций // Известия АН СССР. Сер. геол. – 1966. – № 3. – С.42-58.
5. Дракин С.И., Шпакова С.Г., Дель-Пино Х. Строение аквакомплексов в богатых водой кристаллогидратах и координационные числа ионов в растворах // Физика молекул. – Киев: Наукова Думка, 1976. – Вып.2. – С.75-90.
6. Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды. – М: изд-во второе МГУ, 1987.
7. Матвеева Л.А. Механизм разрушения алюмосиликатных и силикатных минералов // Кора выветривания. – 1974. – Вып.14. – С.227-239.
8. Матвеева Л.А. Роль физико-химических свойств и скорости движения воды в процессах выветривания // Кора выветривания. – 1976. – Вып.15. – С.176-185.
9. Матвеева Л.А. Экспериментальное и теоретическое обоснование механизма взаимодействия воды с породой при выветривании // Кора выветривания и гипергенное рудообразование. – М.: Наука, 1977. – С.123-133.
10. Матвеева Л.А., Васильева Л.А., Рождественская З.С. Особенности поведения алюминия в разбавленных растворах, условия и формы его осаждения // Кора выветривания. – 1976. – Вып. 15. – С.201-226.
11. Рожкова Е.В., Ершова К.С., Солнцева Л.С и др. К вопросу о классификации молекулярной воды в минералах // Труды НИИ минерального сырья. – 1971. – Вып.20.
12. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. – М.: изд-во АН СССР, 1957.
13. Самойлов О.Я., Воронов А.Б., Кононов В.И. Дмитрий Сергеевич Соколов – создатель нового направления в геохимии подземных вод // Значение структурных особенностей воды и водных растворов для геологических интерпретаций. – М.: ВИМС, 1968. – С.9-14.
14. Салтыков В.Ф. Гидробазальюминит из глин среднего апта (Саратовская область) // Зап. Российского Минерал. общества. – 2009. – № 1. – С.72-83.
15. Салтыков В.Ф., Калинин А.Н. К систематике сульфатов алюминия // Теория и методология минералогии: тезисы докл. Всесоюз. совещания. – Сыктывкар: институт геологии Коми фил. АН СССР, 1985. – Т.1. – С.66-68.
16. Чухров Ф.В. О некоторых итогах изучения конституции и свойств минералов // Известия АН СССР. Сер. геол. – 1967. – № 10. – С.68-85.
17. Юшкин Н.П., Назарова Г.С. Конституция и фазовые трансформации природных коллоидов алюмо-железо-сульфатно-фосфатного состава. – Сыктывкар: институт геологии Коми фил. АН СССР, 1982. (Препринт "Научные доклады", вып.83).