



ژئوشیمی رسوبی

(کارشناسی ارشد رشته زمین شناسی)

دکتر ناصر ارزانی

بسم الله الرحمن الرحيم

پیشگفتار ناشر

کتاب‌های دانشگاه پیام نور حسب مورد و با توجه به شرایط مختلف یک درس در یک یا چند رشته دانشگاهی، به صورت کتاب درسی، متن آزمایشگاهی، فرادرسی، و کمک درسی چاپ می‌شوند.

کتاب درسی ثمره کوشش‌های علمی صاحب اثر است که براساس نیازهای درسی دانشجویان و سرفصل‌های مصوب تهیه و پس از داوری علمی، طراحی آموزشی، و ویرایش علمی در گروه‌های علمی و آموزشی، به چاپ می‌رسد. پس از چاپ ویرایش اول اثر، با نظرخواهی‌ها و داوری علمی مجدد و با دریافت نظرهای اصلاحی و متناسب با پیشرفت علوم و فناوری، صاحب اثر در کتاب تجدیدنظر می‌کند و ویرایش جدید کتاب با اعمال ویرایش زبانی و صوری جدید چاپ می‌شود.

متن آزمایشگاهی (م) راهنمایی است که دانشجویان با استفاده از آن و کمک استاد، کارهای عملی و آزمایشگاهی را انجام می‌دهند.

کتاب‌های فرادرسی (ف) و **کمک درسی** (ک) به منظور غنی‌تر کردن منابع درسی دانشگاهی تهیه و بر روی لوح فشرده تکثیر می‌شوند و یا در وبگاه دانشگاه قرار می‌گیرند.

مدیریت تولید محتوا و تجهیزات آموزشی

فهرست

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: کلیات
۲	۱-۱ مقدمه
۳	۲-۱ تعادل شیمیایی
۷	۳-۱ پتانسیل یونی
۱۱	۴-۱ قدرت یونی
۱۲	۵-۱ فرآیند اکسیداسیون و احیا
۱۵	۶-۱ پتانسیل اکسیداسیون- احیا و دیاگرام $Eh - pH$
۲۵	۷-۱ قانون فازها
۲۷	۸-۱ ژئوشیمی سیستم‌های کلوئیدی
۲۹	۹-۱ ژئوشیمی عنصری و فراوانی نسبی عناصر در سنگ‌های رسوبی
۳۳	۱۰-۱ مقایسه و علت فراوانی نسبی عناصر در سنگ‌های رسوبی
۳۴	۱۱-۱ جانشینی و اشتراک عنصری در کانی‌ها و سنگ‌های رسوبی
۳۷	۱۲-۱ ضریب توزیع و یا تفریق عنصری
۴۱	فصل دوم: اصول ژئوشیمی هوازدهی
۴۲	۱-۲ مقدمه
۴۳	۲-۲ هوازدهی شیمیایی- بیوشیمیایی
۴۸	۳-۲ اندیس‌های شیمیایی هوازدهی در نیمرخ رسوبات
۵۴	۴-۲ روند هوازدهی و دیاگرام A-CN-K

۵۷	فصل سوم: ژئوشیمی کانی‌های رسی و خاک
۵۸	۱-۳ مقدمه
۵۹	۲-۳ واحد ساختمانی رس‌ها
۶۰	۳-۳ انواع کانی‌های رسی
۶۳	۴-۳ تشکیل خاک
۶۶	۵-۳ تبادل یونی، مهم‌ترین فرآیند ژئوشیمیایی در رس‌ها و خاک
۷۶	۶-۳ اسیدیته و شوری در خاک
۸۱	فصل چهارم: ژئوشیمی سنگ‌های سیلیسی-آواری
۸۲	۱-۴ مقدمه
۸۳	۲-۴ ژئوشیمی گلسنگ‌ها
۹۳	۳-۴ ژئوشیمی ماسه سنگ‌ها
۱۰۴	۴-۴ ژئوشیمی سنگ‌های سیلیسی-آواری دانه درشت
۱۰۵	فصل پنجم: ژئوشیمی سیستم‌های کربناته
۱۰۶	۱-۵ مقدمه
۱۱۱	۲-۵ سیستم گاز کربنیک و نقش آن در تشکیل و یا انحلال کربنات‌ها
۱۲۱	۳-۵ درجه شوری، میزان منیزیم و کلسیم و نقش آن‌ها در تشکیل انواع کربنات‌ها
۱۲۳	۴-۵ جانشینی یونی در کربنات‌ها
۱۳۵	۵-۵ رسوبات میکرایتی در سیستم‌های کربناته
۱۳۶	۶-۵ ژئوشیمی رسوبی و دیاژنز کربنات‌ها
۱۴۳	۷-۵ کاربرد ژئوشیمی و مطالعات عنصری در تفکیک محیط‌های دیاژنتیکی کربنات‌ها
۱۴۵	۸-۵ ژئوشیمی دولومیت و دولومیتی شدن
۱۶۱	فصل ششم: ژئوشیمی رسوبات و سنگ‌های تبخیری
۱۶۲	۱-۶ مقدمه
۱۶۲	۲-۶ نحوه تشکیل و تقسیم بندی کلی تبخیری‌ها
۱۷۲	۳-۶ تبخیری‌های قاره‌ای (غیر دریایی)
۱۷۶	۴-۶ تبخیری‌های دریایی

۱۸۳ ۵-۶ تغییرات دیاژنزی تبخیری‌ها

۱۸۵ فصل هفتم: ژئوشیمی رسوبات گلوکونیته، فسفات‌ی و آهن دار

۱۸۶ ۱-۷ ژئوشیمی گلوکونیت

۱۹۳ ۲-۷ ژئوشیمی فسفات رسوبی

۱۹۸ ۳-۷ ژئوشیمی رسوبات آهن‌دار

۲۰۷ فصل هشتم: ژئوشیمی رسوبی و محیط زیست

۲۰۸ ۱-۸ مقدمه

۲۱۴ ۲-۸ رفتار ژئوشیمیایی عناصر در رسوبات و نقش آن‌ها در محیط زیست

۲۲۸ ۳-۸ اهمیت خاک در جذب و دفع عناصر سنگین و تنظیم شرایط ژئوشیمیایی محیط زیست

۲۳۱ فصل نهم: ژئوشیمی ایزوتوپی رسوبی

۲۳۲ ۱-۹ مقدمه

۲۳۴ ۲-۹ ایزوتوپ‌های پایدار

۲۴۱ ۳-۹ ایزوتوپ‌های اکسیژن

۲۴۸ ۴-۹ ایزوتوپ‌های کربن

۲۵۵ ۵-۹ تفکیک محیط‌های دیاژنتیکی کربنات‌ها، براساس مطالعات ایزوتوپی

۲۵۷ ۶-۹ زمین شناسی ایزوتوپی استرانسیم در سنگ‌های رسوبی

۲۶۰ ۷-۹ زمین شناسی ایزوتوپی نئودیمیم در سنگ‌های رسوبی

۲۶۳ فصل دهم: روش‌های تجزیه ژئوشیمیایی رسوبات و سنگ‌های رسوبی

۲۶۳ ۱-۱۰ مقدمه

۲۶۵ ۲-۱۰ روش‌های تجزیه ژئوشیمیایی کلاسیک

۲۶۶ ۳-۱۰ روش‌های تجزیه ژئوشیمیایی دستگاهی

۲۸۱ پیوست

۲۹۳ منابع

پیشگفتار

کتاب **ژئوشیمی رسوبی** که پیش‌رو دارید، کلیاتی است در مورد برخی از اصول ژئوشیمی و کاربرد آن‌ها در مورد انواع سنگ‌های رسوبی. در این کتاب سعی شده است تا با بیانی ساده این اصول بحث شود و با شرح ویژگی‌های انواع سنگ‌های رسوبی کاربرد ژئوشیمی رسوبی در مطالعه سنگ‌های رسوبی با ذکر مثال مشخص گردد.

مطالب عنوان شده در این کتاب مشتمل بر ده فصل است که بر اساس مصوبات شورای عالی برنامه‌ریزی وزارت علوم، تحقیقات و فن‌آوری برای دانشجویان دوره کارشناسی ارشد و دکتری زمین‌شناسی به صورت دو واحد درسی تنظیم شده است. یکی از اهداف تهیه این کتاب، بیان مطالب پیچیده ژئوشیمی به صورت ساده و تا حد امکان خودآموز بوده است. به همین منظور مطالب عنوان شده در هر فصل تا حد زیادی پیش‌نیاز فصل‌های بعدی است و مطالب هر فصل بر مبنای هدف‌های کلی و رفتاری تهیه شده است. هدف‌های کلی و رفتاری ارائه شده معیاری در افزایش دانسته‌ها و مهارت‌های خواننده پس از مطالعه متن کتاب می‌باشد. انتظار می‌رود که دانشجویان با مطالعه این کتاب به اهداف مورد نظر برسند.

در ابتدای هر فصل مفاهیم جدیدی که برای اولین بار مطرح می‌شوند و به عنوان "**مفاهیم جدید**" فهرست شده‌اند که با دقت به آن‌ها می‌توان تا حد زیادی به اهداف مورد نظر نزدیک‌تر شد که یادگیری آن بسیار ضروری می‌باشد. در آخر هر فصل نیز تعدادی سوال به عنوان خودآزمایی ارائه شده که بر اساس اهداف هر فصل به صورت تستی و تشریحی مطرح شده‌اند که در واقع نظیر سؤالات پایان ترم این درس خواهد بود. برای یادگیری هرچه بهتر، قبل از هر چیز لازم است هدف‌های کلی و رفتاری هر فصل با توجه به نکات مورد تاکید به دقت از نظر محتوا و مفاهیم مطالعه گردد. روابط

و فرمول‌های زیادی ارائه شده است که به خاطر سپردن جزئیات همه آنها ضروری نیست و تنها کلیاتی از این را باید دانشجویان به خاطر بسپارند.

در اینجا لازم می‌دانم از کلیه کسانی که مرا در تهیه این کتاب کمک کردند تشکر کنم. خانم دکتر سوسن نوروزی در تنظیم مطالب فصل هشتم (ژئوشیمی محیط زیست)، و آقای دکتر حمیدرضا پاکزاد در اصلاح فصل سوم (ژئوشیمی رس‌ها و خاک) یاری داده‌اند و از ایشان تشکر می‌کنم. از همکاری و تلاش آقای دکتر علی‌حسین جلیلیان که ارزیابی اولیه این کتاب را انجام داده‌اند و آقای دکتر پرویز غضنفری که ویراستاری علمی و ادبی را به‌عهده داشته‌اند، تشکر و قدردانی می‌نمایم. از دانشجویان کارشناسی ارشد زمین‌شناسی پیام نور مرکز اصفهان که در ویراستاری ادبی و علمی این کتاب کمک کرده‌اند نیز تشکر می‌نمایم.

باعث کمال تشکر است که در صورت مشاهده هر گونه اشتباه و خطا، موارد را به گروه تدوین یا به گروه زمین‌شناسی دانشگاه پیام نور ارسال فرمایید.

در خاتمه از تمامی همکاران گروه تدوین و انتشارات که در آماده‌سازی و چاپ این کتاب زحمت کشیدند، مخصوصاً سرکار خانم قطبی و آقای نظری، نهایت سپاسگزاری را می‌نمایم.

دکتر ناصر ارزانی

دانشگاه پیام نور مرکز اصفهان

فصل اول

کلیات

هدف‌های کلی

در این فصل کلیاتی از اصول حاکم بر فرآیندهای ژئوشیمی رسوبی آورده می‌شود و با بحث کلی آن‌ها، کاربرد این اصول را برای مطالب فصول بعدی آماده می‌کند. اگرچه بخشی از مطالب نکاتی است که دانشجویان و علاقه‌مندان به مطالب ژئوشیمی رسوبی، ممکن است قبلاً با آن‌ها آشنا باشند، ولی به لحاظ اهمیت آن‌ها در اینجا یادآوری شده‌اند.

هدف‌های رفتاری

دانشجویان بعد از مطالعه این فصل باید بتوانند؛

۱. کلمات جدیدی که در بخش مفاهیم تازه آمده است را توضیح دهند.
۲. تعادل ژئوشیمیایی و اهمیت آن در فرآیندهای گوناگون رسوبی را شرح دهند.
۳. نقش پتانسیل یونی و قدرت یونی را در واکنش‌های ژئوشیمیایی، با ذکر مثال، شرح دهند.
۴. نقش فرآیندهای اکسیداسیون و احیا را در واکنش‌های ژئوشیمیایی شرح دهند.
۵. کلیاتی از ژئوشیمی سیستم‌های کلوئیدی و اهمیت آن در رسوب‌شناسی را شرح دهند.
۶. کلیاتی را در مورد جانشینی و اشتراک عنصری، بحث کنند.
۷. تفاوت اصلی بین ضریب توزیع و تفریق عنصری را شرح دهند.

مفاهیم تازه

جانیشینی^۱ و اشتراک^۲ عناصر و یون‌ها، ضریب تبادل و اشتراک عنصری، ضریب توزیع و یا تفریق عنصری

۱-۱ مقدمه

ژئوشیمی، بنا به تعریف کلی، علم مطالعه شیمی زمین و بخش‌های سازنده آن است. ژئوشیمی رسوبی محدوده‌ای از دامنه گسترده علم ژئوشیمی است که به بررسی فرآیندهای شیمیائی مؤثر در تشکیل و تغییر رسوبات و در نهایت تبدیل آن‌ها به سنگ‌های رسوبی و یا در چرخه برعکس آن، تغییر سنگ‌های رسوبی به رسوبات می‌پردازد. علاوه بر آن، مباحث مربوط به "کانی زایی و کانسارهای رسوبی"، به خصوص کانسارهای با ارزش اقتصادی، "ژئوشیمی عنصری"، "ژئوشیمی مواد هیدروکربنی" و آنچه امروزه به نام "ژئوشیمی محیطی" معروف است نیز در مطالعات ژئوشیمی رسوبی، مورد توجه قرار می‌گیرد.

دامنه مباحث ژئوشیمی رسوبی، سه گروه اصلی رسوبی شامل سیلیسی - آواری، شیمیایی - بیوشیمیایی و آذرآواری را دربر می‌گیرد. نقش ژئوشیمی در مطالعه و بررسی ترکیب کلی سنگ‌های رسوبی، مخصوصاً در مشخص کردن منشا و جایگاه تکنیکی سنگ‌های سیلیسی - آواری، اهمیت دارد.

در مطالعه ژئوشیمی سنگ‌های رسوبی، نمونه‌برداری موضعی و آزمایش نقطه‌ای کمتر انجام می‌شود و اکثراً آنچه مورد آزمایش قرار می‌گیرد، ترکیب کل و توده‌ای^۳ سنگ است. لازم است توجه داشت که ترکیب کلی یک سنگ رسوبی و نتایج ژئوشیمی آزمایش توده‌ای، به موارد زیر بستگی دارد:

۱. ترکیب سنگ منشاء، مخصوصاً در مورد رسوبات تخریبی و سنگ‌های رسوبی سیلیسی - آواری.

۲. تغییر و تحول رسوبات و سنگ‌های رسوبی در طی مراحل مختلف هوازدگی و فرسایش.

1. substitution
2. partitioning
3. bulk composition

۳. شرایط ژئوشیمیایی محلول‌های حمل و نقل کننده رسوبات و همچنین شرایط محیطی که رسوبات در آن تشکیل شده‌اند.

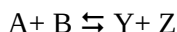
۴. شرایط ژئوشیمیایی و فرآیندهای مؤثر در طی مراحل دیاژنز رسوبات و تغییر آن‌ها به انواع سنگ‌های رسوبی.

۵. کلیه فرآیندهای دیگری که نوع ترکیب و ویژگی‌های ژئوشیمیایی رسوبات و سنگ‌های رسوبی را تغییر می‌دهند.

برای درک فرآیندهای ژئوشیمی رسوبی، کلیاتی در مورد اصول ژئوشیمی به صورت خلاصه آورده می‌شود. در این فصل مواردی مانند تعادل شیمیایی، پتانسیل یونی، قدرت یونی، پتانسیل اکسیداسیون و احیا، قانون فازها، ژئوشیمی سیستم‌های کلوئیدی و فراوانی عناصر در سنگ‌های رسوبی بحث می‌شوند.

۱-۲ تعادل شیمیایی

مفهوم تعادل شیمیایی^۱، هنگامی معنی پیدا می‌کند که دو ماده با هم مخلوط شوند و ترکیب جدیدی را به وجود آورند که واکنش برگشت پذیر باشد. اگر دو ماده A و B با هم ترکیب شوند و منجر به ترکیب‌های جدید مانند Y و Z بشوند، گاهی محصول ناپایدار و فعل و انفعال به صورت زیر دو طرفه است:



اگر نیروی محرک یا سرعت واکنش برای مرحله رفت این ترکیب در طرف A + B به صورت $K_1 [A] [B]$ و نیروی محرک (سرعت) برای حرکت برگشت در طرف دیگر Y + Z، به صورت $K_2 [Y] [Z]$ در نظر گرفته شود، در این صورت، با توجه به قانون لوشاتلیه^۲ که "در یک سیستم تعادلی هر تغییری که به سیستم تحمیل شود، سیستم تعادلی در جهتی جابه جا می‌شود که حتی امکان تغییر تحمیل شده را بی‌اثر کند" (شکل ۱-۱)، به طور کلی می‌توان نوشت:

$$K_1 [A] [B] = K_2 [Y] [Z]$$

$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[Y][Z]}{[A][B]}$$

در این فرمول علامت [] نشان دهنده غلظت و $K =$ ثابت تعادل^۱ و یا "ثابت تعادل ترمودینامیکی" و تغییرات در این سیستم، تابع غلظت یون‌ها، دما و فشار محیط است. بنابر این، ثابت تعادل، از تقسیم حاصل ضرب غلظت محصولات، بر حاصل ضرب غلظت مواد اولیه به دست می‌آید و هرچه K بزرگ‌تر باشد مقدار محصول بیشتر و فرآیند در جهت رفت پایدارتر است.

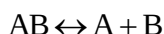
اگر فرآیند فوق به صورت $Aa + Bb \leftrightarrow Yy + Zz$ باشد، در این صورت فرمول تعادل شیمیایی این ترکیب به صورت زیر خواهد بود:

$$K = \frac{[Y]^y [Z]^z}{[A]^a [B]^b}$$

در این فرآیند a و b تعداد مول مواد ترکیب شده، و Y و Z تعداد مول محصول بدست آمده است. در این نوع واکنش‌های تعادلی، K می‌تواند به صورت‌های مختلفی تعریف شود، مانند:

$K_0 =$ ثابت تعادل در دمای استاندارد و $K_{(p)} =$ ثابت تعادل در فشار p .

در واکنش‌های دو طرفه انحلال - رسوب‌گذاری که انحلال یک جسم جامد، مانند یک کانی (AB) به چند محصول $(A + B)$ منجر می‌شود، $K_{sp} =$ ثابت حاصل ضرب حلالیت^۲، کاربرد دارد:



$$K_{sp} = \frac{\{A\} \cdot \{B\}}{\{AB\}}$$

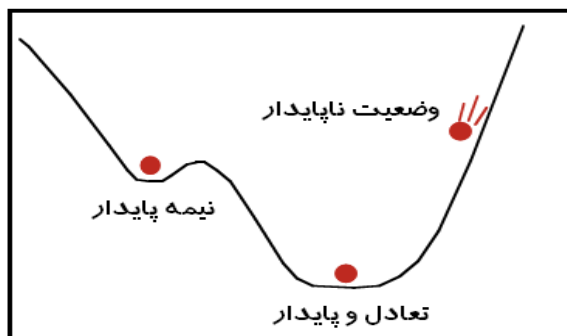
$$K_{\text{calcite}} = \frac{\{Ca^{2+}\} \cdot \{CO_3^{2-}\}}{\{CaCO_3\}_o}$$

برای حلالیت کانی کلسیت در آب

با توجه به اینکه برای فاز جامد در موقع انحلال، فعالیت ثابت و برابر یک در نظر گرفته می‌شود، در این رابطه، ثابت تعادل برابر فعالیت یونی محصول^۳ و به صورت زیر نشان داده می‌شود:

$$K_{sp} = IAP = \{A\} \cdot \{B\}$$

1. equilibrium constant
2. solubility product constant
3. Ionic Activity Product- IAP

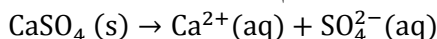


شکل ۱-۱ حالت‌های مختلف جسم در فضا و زمان (ناپایدار، پایدار و نیمه پایدار)

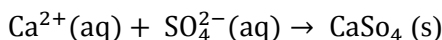
مثال تعادل شیمیایی

۲-۱ الف) تعادل شیمیایی در ترکیب سولفات کلسیم

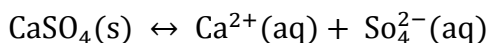
در صورتی که مقداری سولفات کلسیم در آب حل شود و به آهستگی محلول هم زده شود، بخشی از ترکیب سولفات کلسیم در آب مطابق فرمول زیر حل می‌شود:



بعد از حل شدن بخشی از ترکیب، محلول به اشباع می‌رسد و دیگر سولفات کلسیم حل نمی‌شود. این موضوع نشان می‌دهد که سیستم در این مرحله به یک تعادل شیمیایی رسیده است. برای نشان دادن این تعادل، واکنش را به صورت برعکس درمی‌آوریم و در محلول جداگانه‌ای از یون سولفات که مقداری یون کلسیم به آن اضافه کرده‌ایم، مشاهده می‌کنیم که در ابتدا مقداری سولفات کلسیم (CaSO_4) به صورت زیر تشکیل می‌شود:



بنابراین، برای نشان دادن حالت تعادل در کل این سیستم، این واکنش را به صورت زیر می‌نویسیم:



ثابت تعادل K برای واکنش فوق، به صورت زیر خواهد بود:

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CaSO}_4]}$$

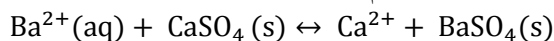
در محاسبه ثابت تعادلی فوق، غلظت Ca^{2+} و SO_4^{2-} را بر حسب مول در لیتر محلول نشان می‌دهیم (مول واحد جرم است و اگر به صورت مول در لیتر حجم محلول در

نظر گرفته شود، غلظت را به صورت مولار ($\text{molar} = M$) نشان می‌دهد، ولی اگر به صورت مول در کیلوگرم حلال (جرم) در نظر گرفته شود، غلظت بر حسب مولال ($\text{molal} = m$) است). در واکنش فوق در مورد سولفات کلسیم $[\text{CaSO}_4]$ ، با توجه به اینکه محلول در وضعیت اشباع باشد، باید چه در نظر بگیریم؟

غلظت جسم جامد در ترکیب فوق در عمل ثابت است، خواه مقدار آن کم باشد و یا زیاد و "برای جسم جامد در واکنش‌های تعادلی برابر یک است"، بنابراین ثابت تعادلی به صورت زیر خواهد شد:

$$K = [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$$

در مثال دیگر برای وجود جسم جامد در تعادل شیمیایی، می‌توان اضافه کردن سولفات کلسیم جامد در محلول کلرید باریم را در نظر گرفت:



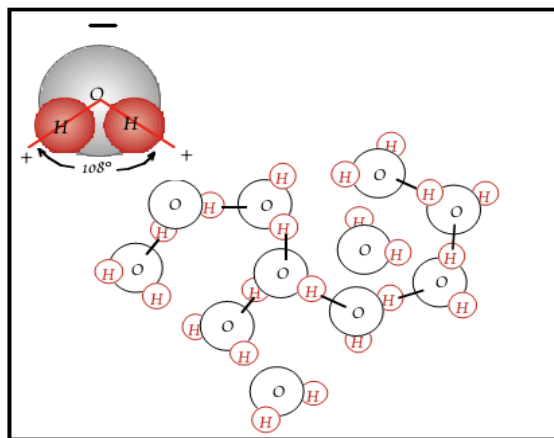
در این واکنش هم سولفات کلسیم (CaSO_4) و هم سولفات باریم (BaSO_4) هر دو جامد هستند و بنابراین ثابت تعادلی در این فرمول به صورت زیر خواهد بود:

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Ba}^{2+}]}$$

در تمام واکنش‌های فوق، دما ثابت در نظر گرفته می‌شود، زیرا "با تغییر دما، حلالیت تفاوت می‌کند و برای بیشتر نمک‌ها با افزایش دما، میزان حلالیت نمک‌ها نیز افزایش پیدا می‌کند" ولی میزان وابستگی به دما برای نمک‌های مختلف متفاوت است. در مثال فوق، حالت ساده شده‌ای از انحلال سولفات کلسیم در نظر گرفته شده است. می‌دانید که سولفات کلسیم در طبیعت به صورت دو کانی اصلی ژپس و انیدریت یافت می‌شود و در دمای معمولی، میزان حلالیت ژپس کمتر از انیدریت است و یا در دمای بالاتر، برعکس انیدریت کمتر از ژپس محلول است. در دمای حدود ۵۰ درجه سانتی‌گراد، حلالیت ژپس و انیدریت در آب‌های جوی تقریباً برابر است. بحث بیشتر در مورد سیستم تعادل ژئوشیمیایی و مثال کامل‌تری از آن را در مبحث مربوط به سیستم گاز کرینیک - کرینات‌ها در فصل پنجم می‌توانید مطالعه کنید.

۳-۱ پتانسیل یونی

پتانسیل یون^۱ مشخص کننده تمایل یک یون برای رسوب گذاری به صورت هیدروکسید است و در فرآیندهای رسوب گذاری در محیط های آبی اهمیت دارد. گلدشمیت (Goldschmidt, 1954 در Krauskopf, 1979) اولین فردی بود که اهمیت پتانسیل یونی را در فرآیندهای رسوبی که آب موجود است را خاطر نشان کرد و به همین علت نام دیگر پتانسیل یونی، "پتانسیل گلداشمیت" است. آنچه در مورد پتانسیل یونی شرح داده می شود، پدیده های ساده است. "هر یون مثبتی در آب، به طرف قطب منفی ملکول های آب اطراف آن کشیده می شود". می دانیم که آب یک ملکول دو قطبی است که در یک طرف آن $2H^+$ (هیدروژن با بار جزئی مثبت) و در طرف دیگر آن O^{2-} (با بار جزئی منفی) است (شکل ۱-۲). یادآوری می شود که یون به اتمی گفته می شود که بار الکتریکی اضافه داشته باشد و این بار می تواند مثبت و کاتیون و یا منفی و آنیون باشد.



شکل ۱-۲ قطبی بودن ملکول های آب و اهمیت ژئوشیمیایی آن از نظر بار الکتریکی نامتقارن و توان اثر در واکنش ها.

کاتیون ها به بخش منفی ملکول و آنیون ها به انتهای مثبت آن وصل می شوند. به طور کلی، تعداد ملکول های آبی که می تواند در اطراف یک یون جمع شود، به اندازه آن یون بستگی دارد و "هر چه اندازه یون بزرگ تر باشد، تعداد ملکول های آبی که می تواند در

اطراف آن نگهداری شود، کمتر است. از طرف دیگر میزان آگیری یک یون نه تنها به اندازه آن یون بستگی دارد، بلکه توسط شدت بار الکتریکی روی سطح آن یون نیز کنترل می شود و **"هر چه بار الکتریکی روی سطح یک یون بیشتر باشد قدرت نگهداری آب آن یون بیشتر است"**. برای مثال، برای مقایسه دو یون با بار الکتریکی یکسان ولی اندازه متفاوت، می توان یون های لیتیم (Li^+) و سزیم (Cs^+) را در نظر گرفت:

در شرایطی که هر دو یون لیتیم و سزیم دارای بار الکتریکی مشابه هستند، یون لیتیم با شعاع کوچک تر (0.74 انگسترم)، شدت جذب و نگهداری آب خیلی بیشتری نسبت به یون بزرگ تری مانند سزیم (شعاع برابر 1.70 انگسترم) دارد. یون کوچک لیتیم هیدراته می شود ولی یون سزیم هیدراته نمی شود. بنابراین می توان خلاصه کرد که:

"شدت آگیری و هیدراته شدن یک یون با بار الکتریکی یون (z) نسبت مستقیم و با شعاع آن یون (r) نسبت عکس دارد" و پتانسیل یونی به صورت ضریب $\frac{z}{r}$ تعریف می شود:

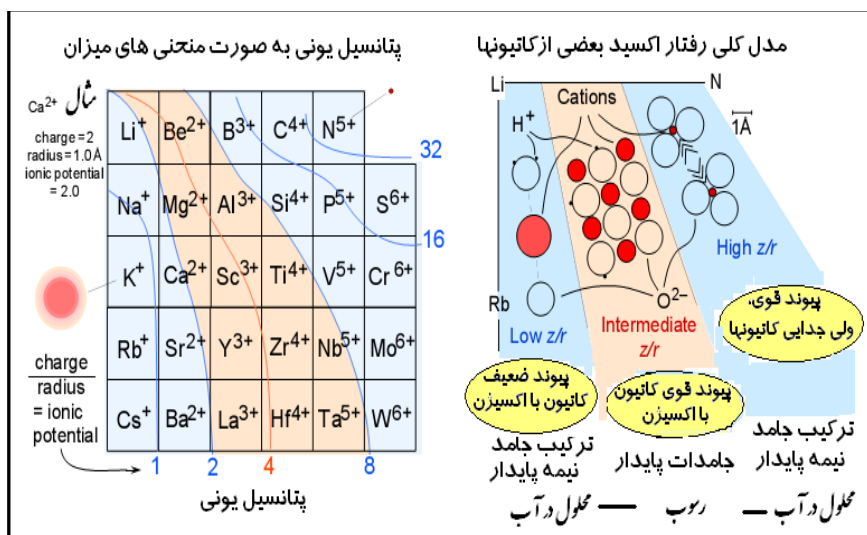
$$\text{ضریب پتانسیل یونی} = \frac{\text{بار یون}}{\text{شعاع یون}} = \frac{z}{r}$$

در طی فرآیندهای هوازددگی و حمل و نقل رسوبات، توجه به پتانسیل یونی اهمیت دارد و میزان آن کنترل کننده شرایط انحلال و یا رسوب گذاری یون ها است. میدان یا میزان پراکندگی و جدایی ژئوشیمیایی بعضی از عناصر مهم بر اساس پتانسیل یونی آن ها در شکل (۱-۳) نشان داده شده است. در این رابطه می توان سه گروه یون ها با پتانسیل یونی پایین، متوسط و بالا را مقایسه کرد:

۱. عناصری که پتانسیل یونی پایین دارند، مانند پتاسیم (K^+) با پتانسیل یونی کمتر از یک و برابر 0.75 ، سدیم ($\text{Na}^+ = 1$) و کلسیم ($\text{Ca}^{2+} = 2$) در طی فرآیندهای هوازددگی و حمل و نقل به صورت محلول در محیط های آبی باقی می ماند. این کاتیون ها با اکسیژن پیوند ضعیفی را تشکیل می دهند.
۲. عناصر دارای پتانسیل یونی متوسط، مانند آهن ($\text{Fe}^{3+} = 4.7$)، زیرکونیم ($\text{Zr}^{4+} = 5.1$) و آلومینیوم ($\text{Al}^{3+} = 5.9$)، یون های آن ها با گروه های هیدروکسیل محلول های آبدار متصل می شوند و از طریق هیدرولیز ته نشین می شوند. این گروه از عناصر، ترکیب های هیدروکسیدی و یا اکسیدی پایدار و نامحلول را تشکیل می دهند.

۳. عناصری با پتانسیل یونی بالا، مانند نیتروژن ($N^{5+} = 45$)، آنیون‌های اکسیژن‌دار را تشکیل می‌دهند که معمولاً انحلال‌پذیر هستند.

با مقایسه سه گروه یون‌ها از نظر میزان پتانسیل یونی، نتیجه می‌شود که کاتیون‌های با مقادیر پتانسیل یونی کوچک (برای مثال K^+ و Rb^+)، و یا کاتیون‌ها و آنیون‌های خیلی بزرگ (مانند N^{5+} , Cr^{6+})، در محیط آبی با اکسیژن تولید اکسید یا هیدروکسید می‌کنند. این نوع کاتیون‌ها یا آنیون‌ها، به جامداتی تبدیل می‌شوند که به علت پیوند ضعیف بین کاتیون و اکسیژن و یا پیوند قوی ولی جدایی به علت نزدیکی کاتیون‌های با بار الکتریکی قوی که در اطراف اکسیژن هستند، نیمه پایدارند و در آب می‌توانند محلول باشند. از طرف دیگر، یون‌هایی که پتانسیل متوسط دارند (مانند Fe^{3+})، با اکسیژن پیوند قوی تشکیل می‌دهند و به جامداتی تبدیل می‌شوند که پایدار هستند و در محیط آبی رسوب می‌کنند (شکل ۱-۳).



شکل ۱-۳ جدایش ژئوشیمیایی بعضی عناصر مهم بر اساس پتانسیل یونی آن‌ها در محیط‌های آبی. بر اساس پتانسیل یونی کاتیون‌هایی که پتانسیل متوسط دارند در محیط‌های آبی رسوب می‌کنند (Kruskopf, 1979; Lundgreen, 1999).

به‌طور کلی می‌توان خلاصه کرد که اگر ضریب پتانسیل یونی کمتر از ۳ باشد، کاتیون‌ها در محیط آبی به صورت محلول درمی‌آیند. اگر ضریب پتانسیل یونی بین ۳ تا ۱۰ باشد، در اثر پدیده هیدرولیز، عناصر به صورت هیدروکسید در آمده و در نیمرخ هوازدگی رسوب می‌کنند. اگر این ضریب بزرگ‌تر از ۱۰ باشد، در محیط آبی، دامنه گسترده‌ای از آنیون‌های محلول در آب تشکیل می‌شوند. بنابراین، در دو حد پتانسیل یونی کم و پتانسیل یونی زیاد، کاتیون‌ها و آنیون‌هایی قرار دارند که در آب محلول هستند.

با توجه به شکل (۱-۳)، می‌توان توضیح داد، چرا ترکیبات آهن به صورت فرو (Fe^{2+} و $z/r = 2.7$) در محلول معمولاً ناپایدار است و با اکسیداسیون آهن و تبدیل آن به آهن فریک (Fe^{3+} و $z/r = 4.7$) پایدار می‌گردد و در محلول ته نشین می‌شود. رفتار منگنز نیز مانند آهن است. منگنز به صورت دو ظرفیتی (Mn^{2+} و $z/r = 2.5$) در محلول ناپایدار است و وقتی به شکل منگنز چهار ظرفیتی (Mn^{4+} و $z/r = 6.7$) در می‌آید، نیمه پایدار می‌گردد و رسوب می‌کند. از این رو در فرآیندهای ژئوشیمی رسوبی، معمولاً هیدرولیز و اکسیداسیون با هم اتفاق می‌افتد.

یکی از کاتیون‌ها که در آب دریا، در اطراف خود مولکول‌های آب را جذب می‌کند و هیدراته می‌شود و به علت این پدیده به سادگی نمی‌تواند وارد شبکه بلوری کربنات بشود، یون منیزیم (Mg^{2+}) است. مشکل تشکیل دولومیت اولیه از آب دریا، به علت هیدراته شدن یون منیزیم، در فصل پنجم بحث شده است. علاوه بر آن، نقش پتانسیل یونی در جانشینی یونی^۱ نیز در این فصل آورده شده است. نقش پتانسیل یونی در تبادل یونی^۲ در رس‌ها و خاک، در فصل چهارم بحث شده است.

پرسش: چرا در بوکسیت‌ها نه تنها عناصری مانند بریلیم (Be^{2+}) و گالیم (Ga^{3+}) که از نظر شیمیایی شبیه به آلومینیم هستند یافت می‌شوند بلکه عناصری مانند زیرکونیم (Zr^{4+}) و تیتانیم (Ti^{4+}) نیز ممکن است یافت شوند؟

پاسخ: به نظر می‌رسد که نقش پتانسیل یونی علت این رویداد باشد و پتانسیل یونی تیتانیم ($Ti^{4+} = 5.9$) و آلومینیم ($Al^{3+} = 5.9$) و زیرکونیم ($Zr^{4+} = 5.1$) مشابه است و شاید رفتار این عناصر در ترکیبات هیدروکسیدی مانند بوکسیت و کانی‌های آهن‌دار دلیل وجود این عناصر در این ترکیبات رسوبی است. گالیم، بار یونی شبیه به آلومینیم و شعاع یونی نزدیک به آن دارد و به همین جهت در کانی‌های آلومینیم‌دار مخفی می‌شود.

۴-۱ قدرت یونی

قدرت یونی^۱ یک محلول مشخص کننده غلظت یون‌های آن محلول است. ترکیبات یونی وقتی در آب حل می‌شوند به صورت یون درمی‌آیند (یون مثبت و کاتیون و یا منفی و آنیون) و قدرت یونی یک محلول به یون‌های آن بستگی دارد و تابع غلظت آن‌ها است و بر اساس فرمول زیر محاسبه می‌شود:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

در این فرمول (C) غلظت یونی و (Z) بار الکتریکی آن یون است. برای الکترولیت‌هایی مانند کلرید سدیم (NaCl) قدرت یونی برابر غلظت آن است ولی برای سولفات منیزیم ($MgSO_4$) قدرت یونی چهار مرتبه بیشتر از غلظت آن است.

مثال ۱: برای محلولی که مخلوطی از نمک طعام و سولفات سدیم به صورت زیر است

0.0020 M NaCl و 0.0050 M Na_2SO_4 قدرت یونی آن را حساب کنید:

پاسخ: در این محلول، یون‌های موجود عبارتند از: Na^+ ، SO_4^{2-} ، Cl^-

$$I = 1/2 [(2 \times (+1)^2 \times 0.0050) + (+1)^2 \times 0.0020 + (-2)^2 \times 0.0050 + (-1)^2 \times 0.0020] = 0.017$$

مثال ۲: محلولی نسبت به کلرید پتاسیم (KCl)، ۲/۰ m و نسبت به سولفات پتاسیم (K_2SO_4)، ۱/۰ m است. قدرت یونی آن را حساب کنید:

پاسخ: K^+ ، Cl^- و SO_4^{2-} یون‌های موجود در محلول هستند.
مولالیت K^+ در محلول با در نظر گرفتن مولالیت‌های کلرید پتاسیم و سولفات پتاسیم
۴/۰m می‌شود به صورت زیر:

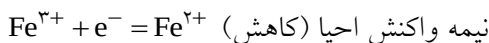
$$I = \frac{1}{\nu} (C_K + Z_K + C_{Cl^-} Z_{Cl^-} + C_{SO_4^{2-}} Z_{SO_4^{2-}})$$

$$I = \frac{1}{\nu} \left[\left(4 \times (+1)^2 \right) + 2 \times (-1)^2 + 1 \times (-2)^2 \right]$$

$$I=5$$

۵-۱ فرآیند اکسیداسیون و احیا

فرآیند اکسیداسیون و احیا (اکسایش و کاهش)^۱ از فرآیندهای مهم ژئوشیمیایی است که در آن‌ها جابجایی الکترون از یک یون به یون دیگر وجود دارد. برای مثال :



در این واکنش آهن احیا (کاهیده) شده است و با اخذ الکترون، آهن سه ظرفیتی به آهن دو ظرفیتی تبدیل گردیده است. درجه اکسیداسیون و احیا توسط محیط دربرگیرنده یون‌ها کنترل می‌شود. برای مثال محیط آب و اکسیژن قوی‌ترین اکسید کننده و ماده آلی قوی‌ترین احیا کننده در محیط‌های طبیعی هستند. در مثال فوق، Fe^{2+} (آهن فرو) به راحتی در آب حل می‌شود در صورتی که Fe^{3+} (فریک) در آب نامحلول است. آهن فرو در آب‌های زیرزمینی که خاصیت احیاکنندگی دارند حل می‌شود ولی وقتی آب زیرزمینی به سطح زمین می‌رسد و اکسیده می‌شود آهن به صورت فریک درآمده و نامحلول می‌شود و رسوب می‌کند (مثلاً به صورت $Fe(OH)_3$). نمونه آن را در رسوبات اطراف چشمه‌های آب گرم و در انواع نهشته‌های تراورتن می‌توانیم مشاهده کنیم. عناصر دیگری که مانند آهن در شرایط احیایی بیشتر محلول هستند، مانند: آرسنیک As^{3+} و As^{5+} که در شرایط احیایی As^{3+} محلول‌تر است.

1. oxidation–reduction reactions و یا redox reactions