



Общая геохимия

Лекция 21

Геохимия гидросферы

С.Р. Крайнов Б.Н. Рыженко В.М. Швец

ГЕОХИМИЯ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

Теоретические, прикладные
и экологические аспекты

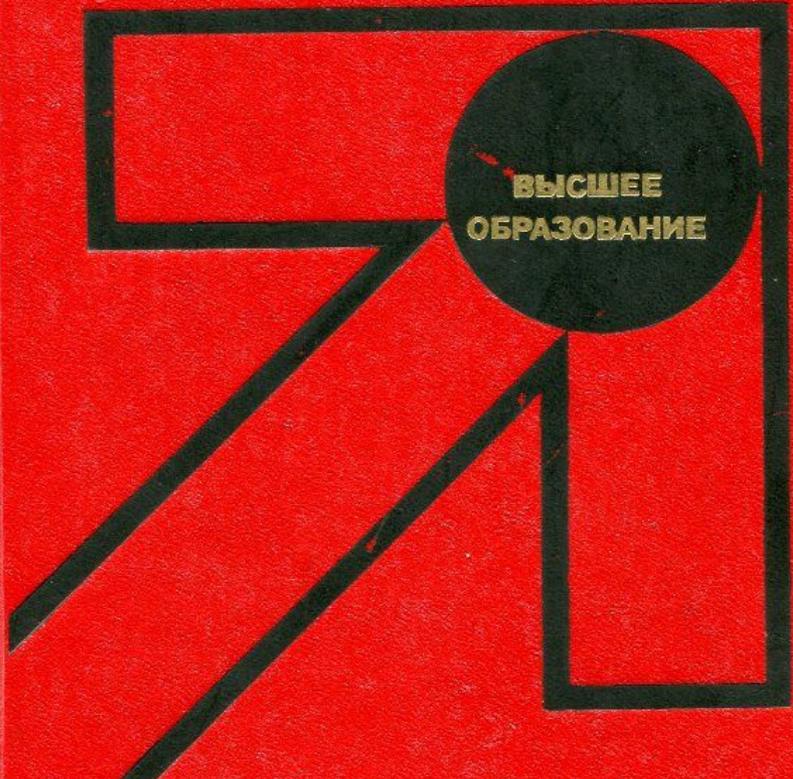
2004

НАУКА

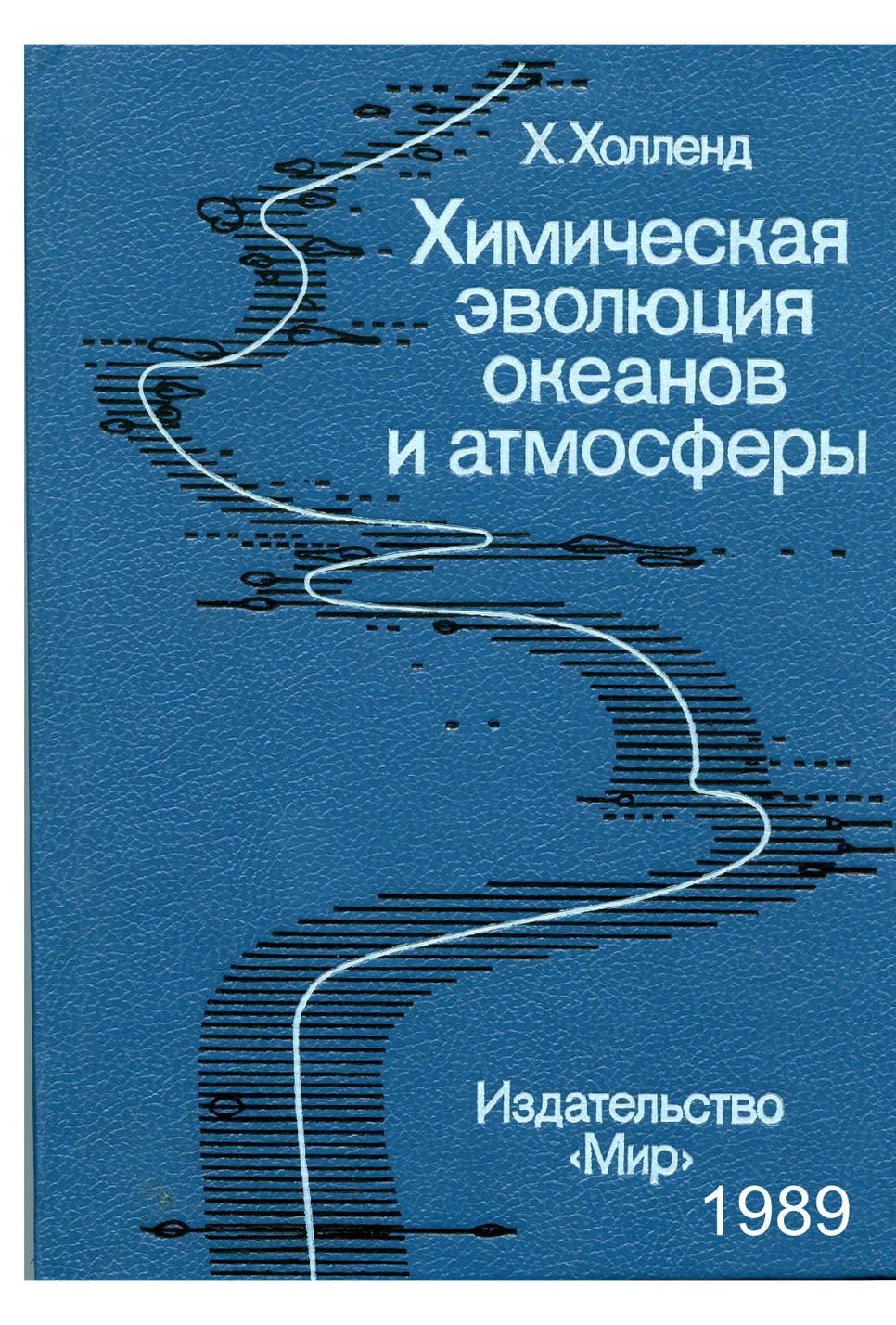
В.А. КИРЮХИН
А.И. КОРОТКОВ
С.Л. ШВАРЦЕВ

ГИДРОГЕОХИМИЯ

1993



ВЫСШЕЕ
ОБРАЗОВАНИЕ



Х. Холленд

**Химическая
эволюция
океанов
и атмосферы**

Издательство
«Мир»

1989

Т.И. Моисеенко
Л.П. Кудрявцева
Н.А. Гашкина

●
**РАССЕЯННЫЕ
ЭЛЕМЕНТЫ**
В
**ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ
СУШИ**

●
**ТЕХНОФИЛЬНОСТЬ
БИОАККУМУЛЯЦИЯ
ЭКОТОКСИКОЛОГИЯ**

НАУКА

2006

ГЕОХИМИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

С.Р.КРАЙНОВ

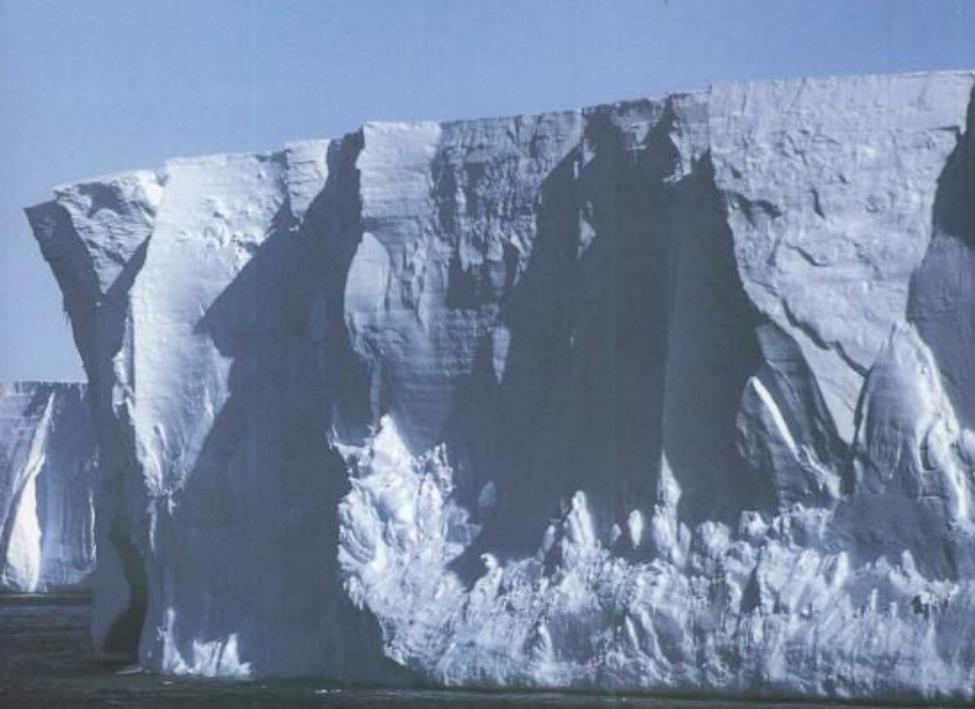
1973

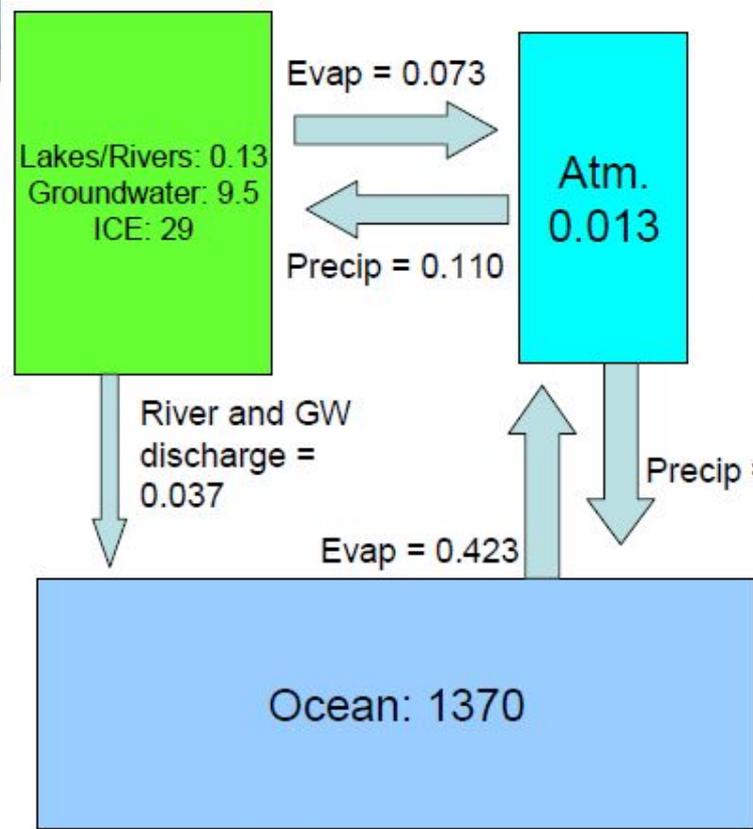
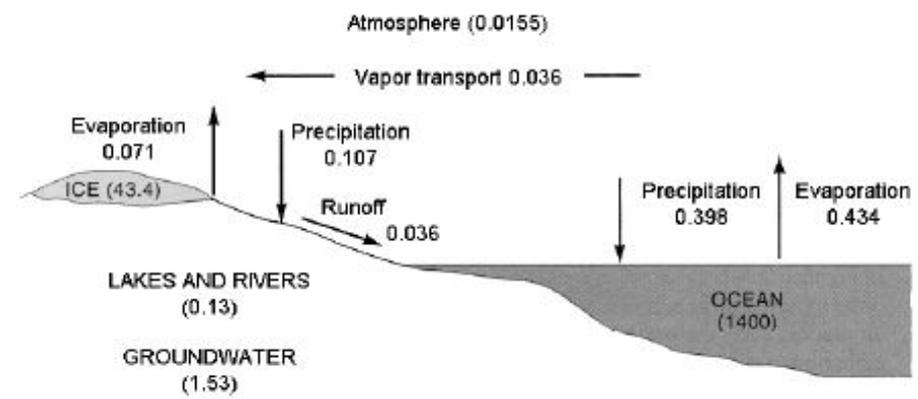
Г.А.ГОЛЕВА

ГИДРО-
ГЕОХИМИЯ
РУДНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ

1977

- Гидросферу как геосферу принято понимать в узком и широком смысле слова.
- **Гидросфера** *(в узком смысле слова)* – прерывистая оболочка, состоящая из соленой (моря, океаны), пресной (реки, озера) и твердой (снежный покров, ледники) воды.
- **Гидросфера** *(в широком смысле слова)* – непрерывная оболочка системы вода-пар, включающая упомянутую гидросферу, а также пронизанную водой или парами литосферу, биосферу и атмосферу.





Units:
Reservoirs are in 10^6 km^3
fluxes are in 10^6 km^3 per year

Глобальный гидрологический цикл

A.
Copyright 1999 John Wiley and Sons, Inc. All rights reserved.

СТРУКТУРА ВОДЫ И ЕЕ АНОМАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

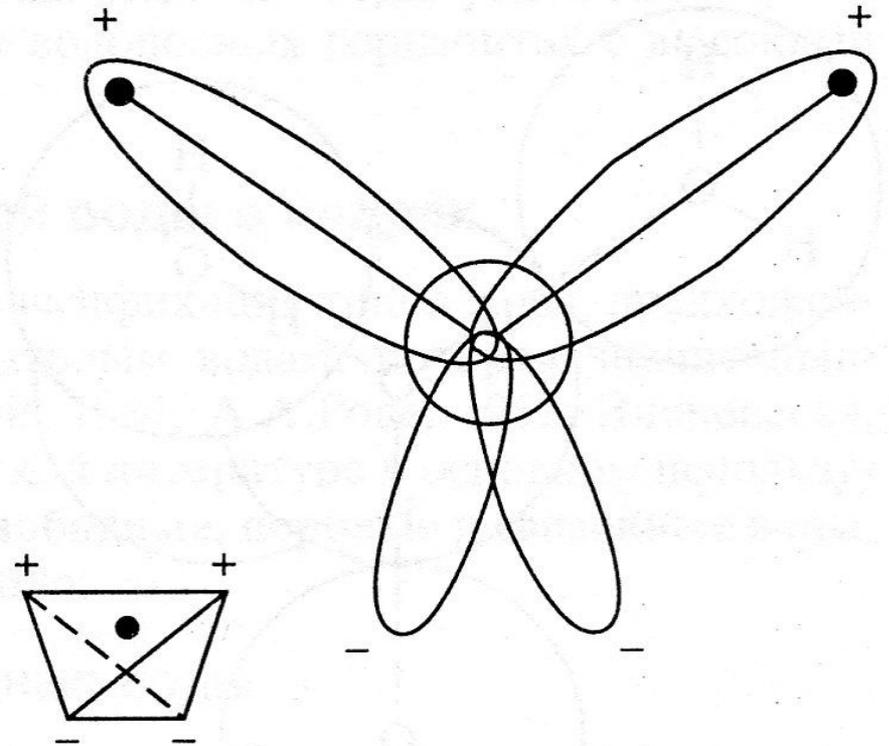
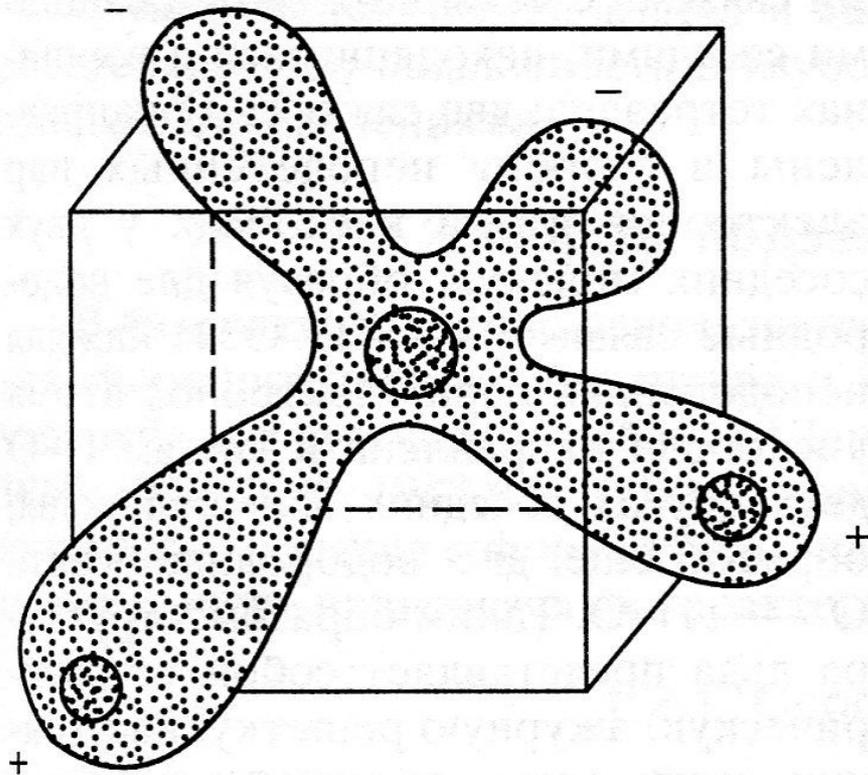


Рис. 1.1. Электронное облако молекулы

Рис. 1.2. Электронные орбитали и тетраэдрическая структура молекулы воды

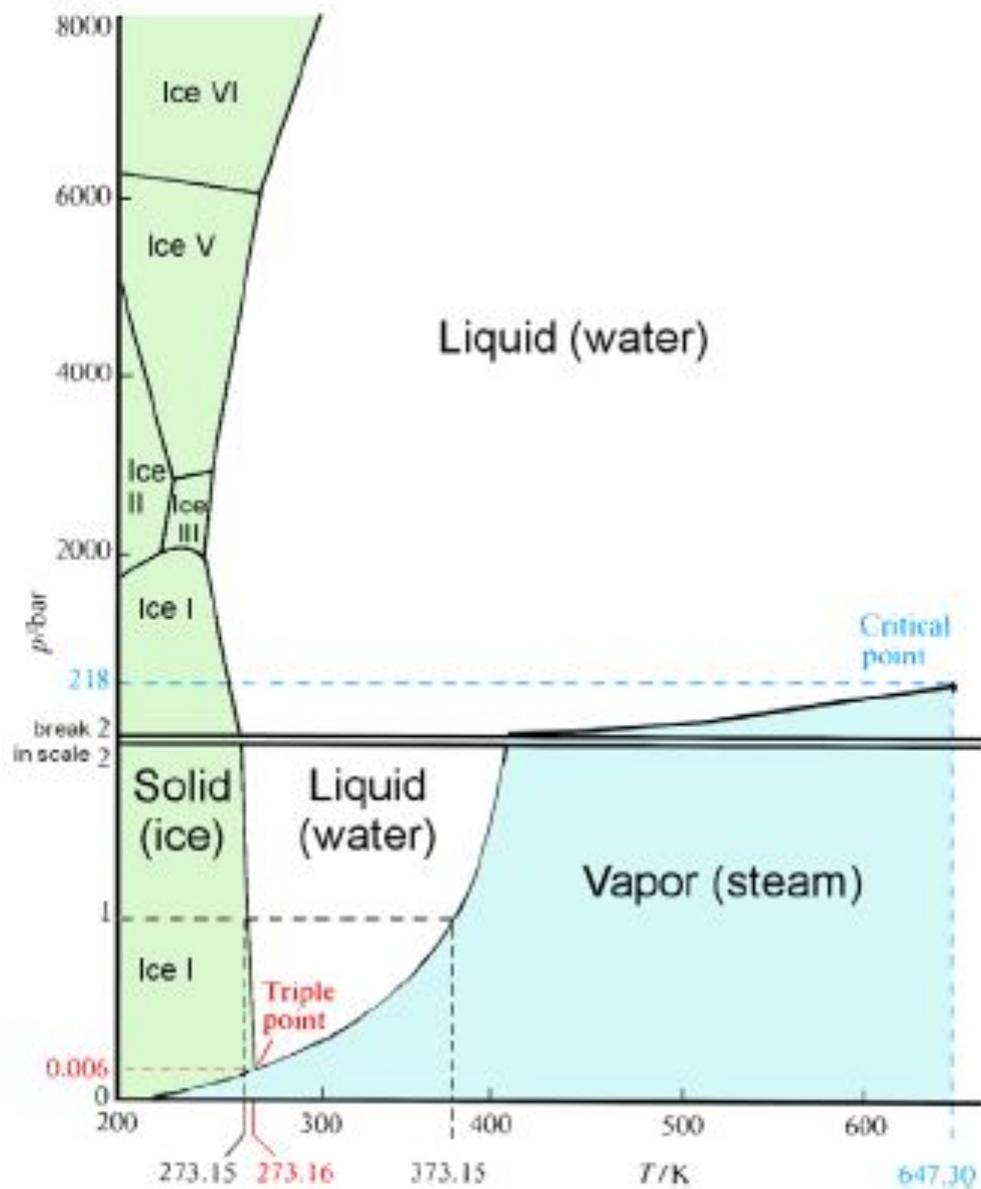
С современных позиций форму молекулы воды H_2O можно представить в виде электронного облака: атом кислорода расположен в его центре, а два атома водорода с положительными зарядами – в противоположных углах нижней грани условного куба.

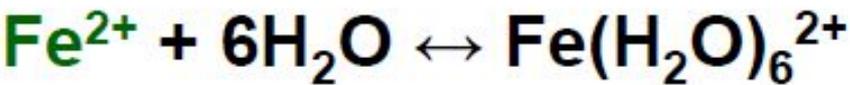
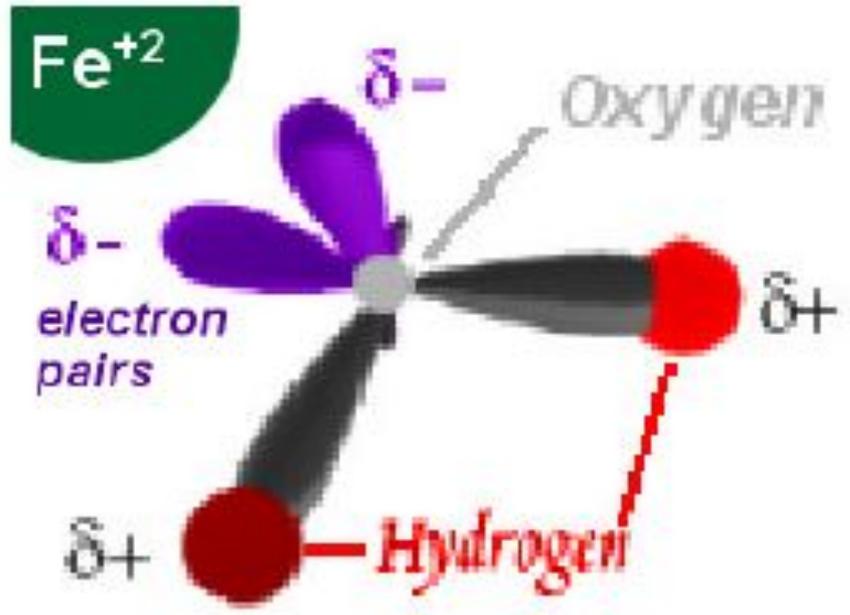
Структуру молекулы воды можно представить в виде тетраэдра: в центре ядро атома O, на двух вершинах положительно заряженные атомы H, на двух – по два неподеленных электрона.

Молекула воды чрезвычайно устойчива, так как атомы кислорода и водорода связаны между собой ковалентно (H-O). Распределение + и – зарядов в молекуле воды обуславливает большой дипольный момент молекулы воды. Каждая молекула воды взаимодействует с четырьмя соседними молекулами.

Наиболее простой структурой обладает газообразная вода, состоящая из одиночных молекул. Сложной структурой – лед (тетраэдрическая «каркасная» решетка.

С увеличением P и T вязкость воды уменьшается, что обеспечивает подвижность воды в глубоких водоносных горизонтах.





Реакции гидратации - процессы связывания воды химическими веществами.

6 РАСТВОРЫ. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

ГИДРАТАЦИЯ ИОНОВ

Размеры атомов и ионов (нм)	Модели молекулы воды	Зависимость энергии гидратации ионов от их размеров
Li: 0,157 Na: 0,191 Mg: 0,160 F: 0,071 O: 0,073	 H ₂ O Модель иона гидроксония H ₃ O ⁺	
Li ⁺ : 0,074 Na ⁺ : 0,102 Mg ²⁺ : 0,072 F ⁻ : 0,133 O ²⁻ : 0,140		Li ⁺ : 1,9 Na ⁺ : 1,5 K ⁺ : 1,2 Rb ⁺ : 1,1 Cs ⁺ : 1 F ⁻ : 1,7 Cl ⁻ : 1,3 Br ⁻ : 1,1 I ⁻ : 1

Модели гидратированных ионов

Na⁺ Cl⁻

Гидратная "шуба"

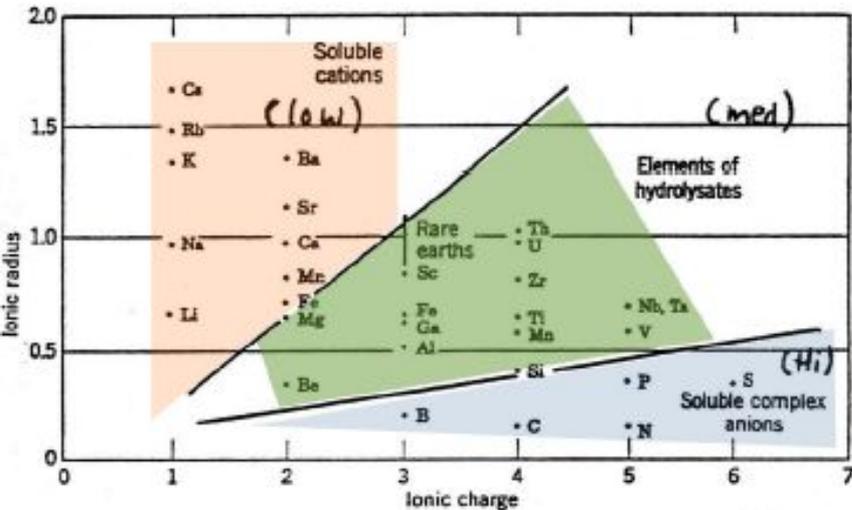


Figure 6.6 Geochemical separation of some important elements on the basis of their ionic potential.

Table 6.3 Ionic Potentials = Z/r

Cs ⁺	0.60	Th ⁴⁺	3.9
Rb ⁺ Lo	0.68	Ce ⁴⁺ Med	4.3
K ⁺	0.75	Fe ³⁺	4.7
Na ⁺	1.0	Zr ⁴⁺	5.1
Li ⁺	1.5	Be ²⁺	5.7
Ba ²⁺	1.5	Al ³⁺	5.9
Sr ²⁺	1.8	Ti ⁴⁺	5.9
Ca ²⁺	2.0	Mn ⁴⁺	6.7
Mn ²⁺	2.5	Nb ³⁺	7.5
La ³⁺	2.6	Si ⁴⁺	9.5
Fe ²⁺	2.7	Mo ⁶⁺	9.7
Co ²⁺	2.8	B ³⁺ Hi	13
Mg ²⁺	3.0	P ⁵⁺	14
Y ³⁺	3.3	S ⁶⁺	20
Lu ³⁺	3.5	C ⁴⁺	25
Sc ³⁺	3.7	N ³⁺	38

z = ionic charge r = radius

Поведение ионов в воде

Средний ионный потенциал (~4-10) – наименьшая растворимость в воде.

Низкий ионный потенциал – положительный заряд в растворах (ионное взаимодействие с O воды).

Высокий ионный потенциал – отрицательный заряд в растворах (ковалентное взаимодействие с O воды – число e переданное O превышает исходный +n заряд катиона).

- Вода находится в постоянном движении: испарение с поверхности открытых бассейнов, речной сток, конденсация, гидротермальная деятельность, участие в биологическом круговороте и др.
- Вместе с водой перемещается огромное количество солей, газов, минеральных и органических веществ, что сопровождается миграцией (концентрацией и рассеянием) химических элементов.

**Распределение водных масс в гидросфере
Земли (по М.И. Львовичу)**

Форма нахождения	Объем воды	
	$10^3, \text{ км}^3$	% (от общего объема)
Мировой океан	1 370 000	94,0
Подземные воды	60 000	4,0
Подземные воды активного обмена	4 000	0,3
Ледники	24 000	1,7
Озера	280	0,02
Почвенная влага	85	0,01
Пары атмосферы	14	0,001
Речные воды	2,2	0,0001

Мировой океан составляет 70% поверхности

From Faure "Inorganic Geochemistry"

From Berner and Berner (1996) "Global Environment"

Table 10.8 Inventory of Water in the Hydrosphere

TABLE 1.1 Inventory of Water at Earth's Surface

Reservoir	Volume, 10^6 km^3	Percent of Total
Oceans	1370	97.25
Icesheets and Deep groundwater (750-4000 m)	29	2.05
Shallow groundwater (<750 m)	5.3	0.38
Lakes	4.2	0.3
Soil Moisture	0.125	0.01
Atmosphere*	0.065	0.005
Rivers	0.013	0.001
	0.0017	0.0001
Biosphere	0.0006	0.00004
Total	1408.7	100

Reservoir	Volume, 10^6 km^3 (10^{18} kg)	Percent of Total
Oceans	1400.	95.96
Mixed layer	50.	
Thermocline	460.	
Abyssal	890.	
Ice caps and glaciers	43.4	2.97
Groundwater	15.3	1.05
Lakes	0.125	0.009
Rivers	0.00017	0.0001
Soil Moisture	0.065	0.0045
Atmosphere total ^a	0.0155	0.001
Terrestrial	0.0045	
Oceanic	0.0110	
Biosphere	0.00200	0.00010
Total	1459	

* Liquid equivalent of water vapor.
SOURCE: Berner and Berner (1987)

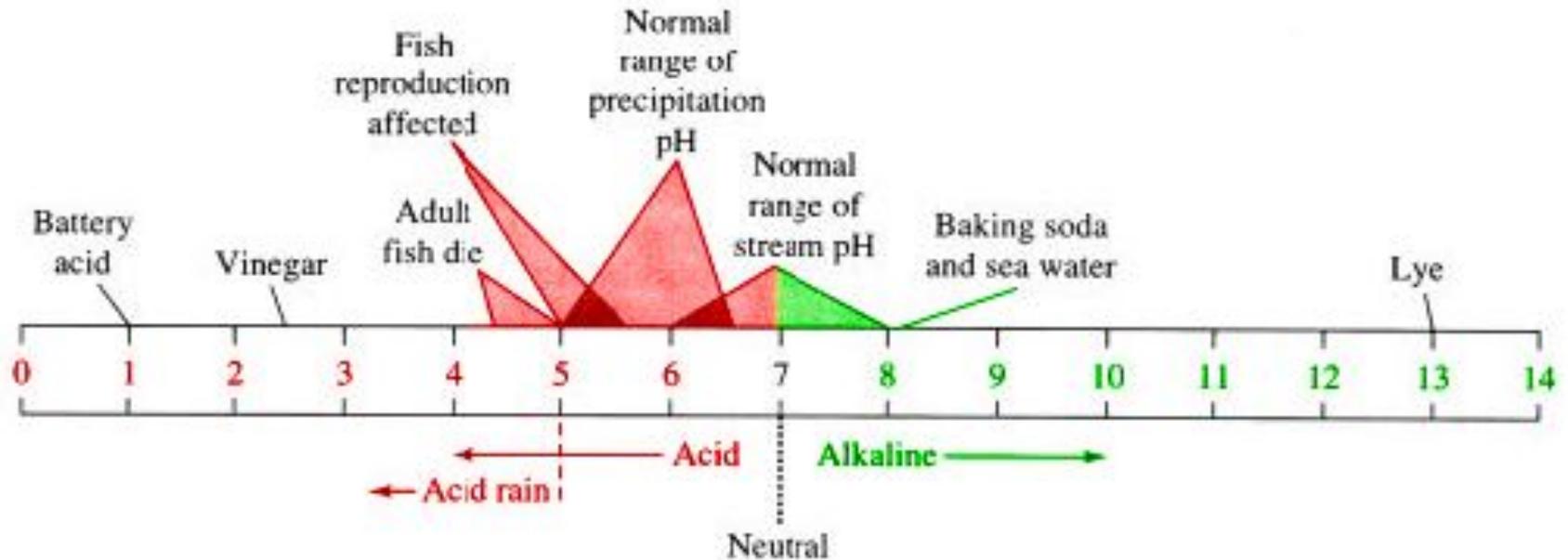
Sources: NRC 1986; Berner and Berner, 1987
^aAs liquid volume equivalent of water vapor

- **Средний состав гидросферы можно отождествить со средним составом океанической морской воды, одним из самых важных свойств которой является соленость.**
- В воде содержатся все элементы, однако основными являются O, H, Cl, Na – 99.5%.
- К макроэлементам относят: Mg, Ca, S, C, K.
- Количество растворенных солей и элементов определяет соленость, которую выражают в промилле (‰), процентах (%), миллиграммах на литр (мг/л) и т.п.

- Пропорции основных компонентов в морской воде постоянны, поэтому соленость можно определить по хлорности, средняя величина которой в морской воде 19‰.
- Между соленостью и хлорностью существует прямая зависимость:
- S (соленость) = $0.03 + 1.8050 Cl$ (хлорность).
- Возрастание солености приводит к увеличению плотности воды.
- Абсолютная соленость морской воды (океана) высоко изменчива по широте, долготе, времени года. Колеблется содержание элементов и их изотопов.

pH природных вод

How do natural waters deviate from acid neutrality?



Солевой состав остается постоянным.
Элементы находятся в форме ионов.

Таблица 21

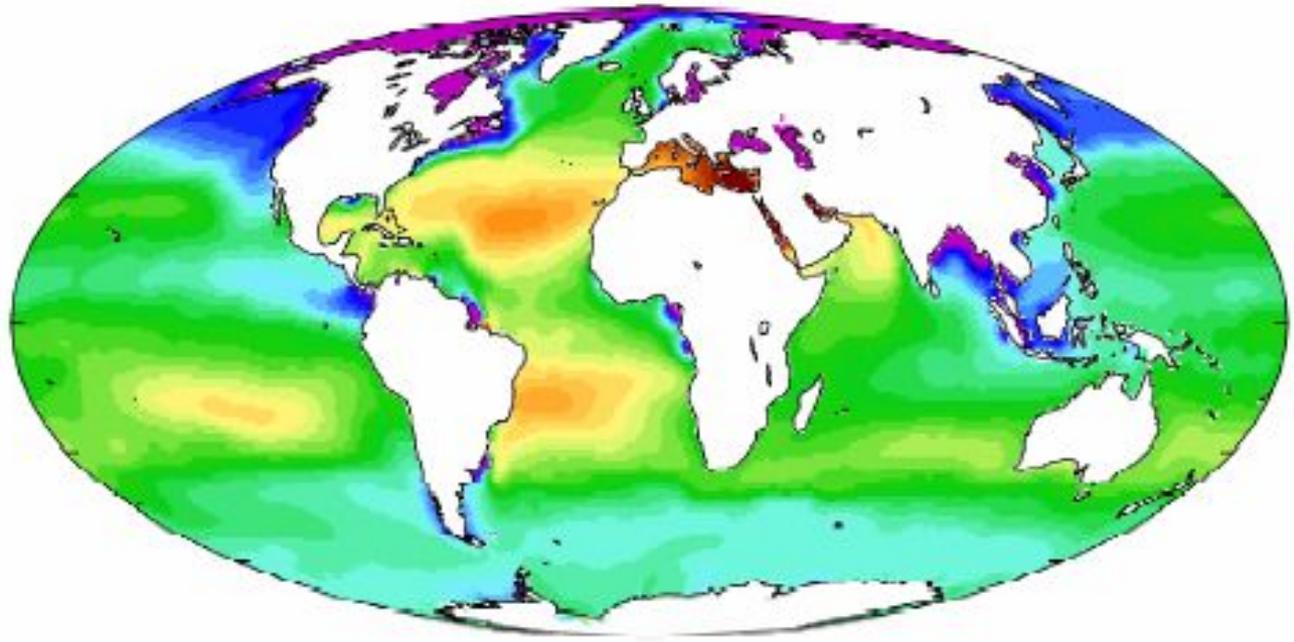
Соленость океана
3.5%.

Состав морской воды

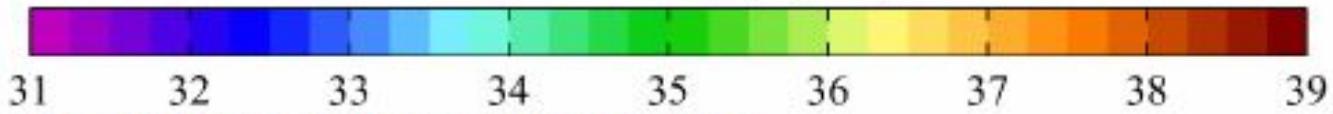
Ион	Содержание растворенного вещества, ‰
Cl^-	18,980
Na^+	10,556
SO_4^{2-}	2,649
Mg^{2+}	1,272
Ca^{2+}	0,400
K^+	0,380
HCO_3^-	0,140
Br^-	0,065
H_3BO_3	0,026
Sr^+	0,008
F^-	0,001
Итого	34,477

❖ **Surface patterns result from latitudinal climate variations and surface currents.**

Annual mean sea surface salinity from the World Ocean Atlas 2001.

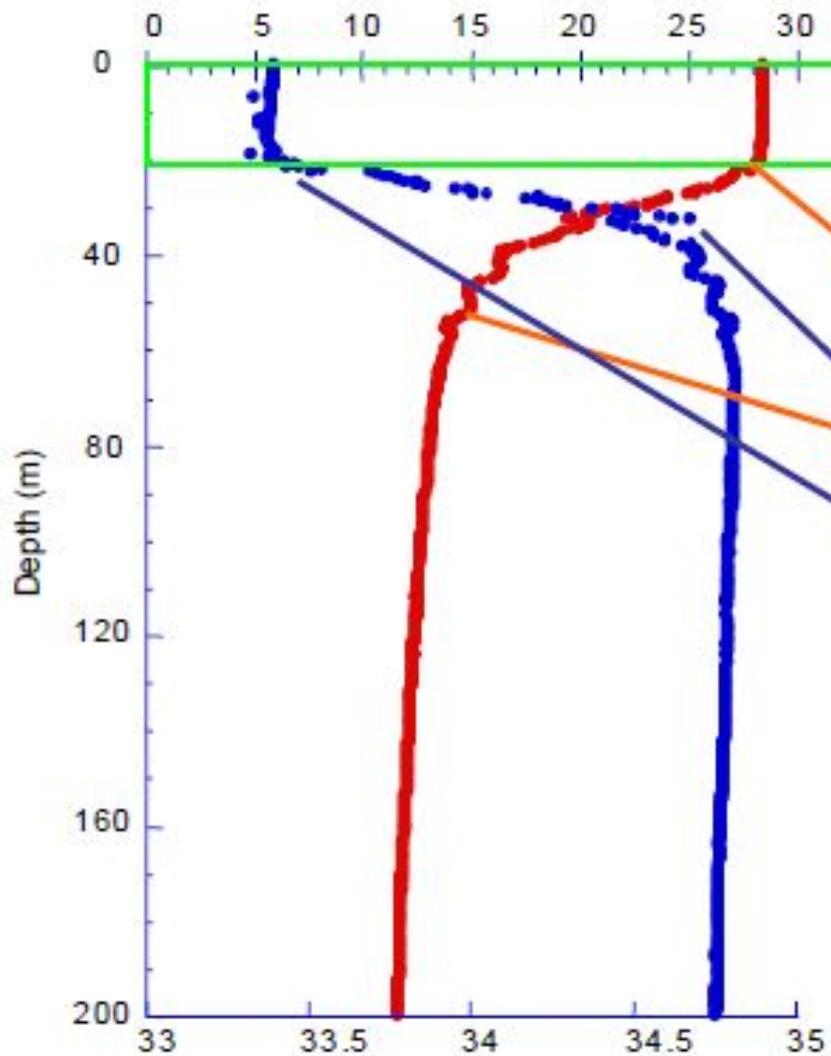


Sea-surface salinity [PSU]



http://en.wikipedia.org/wiki/Image:Wiki_plot_04.png

• Temperature (C°)



Surface Mixed Layer

Note that both temperature & salinity are very nearly constant. This is the result of physical mixing of the near surface by winds.

Region of rapid temperature change is called the thermocline.

Region of rapid salinity change is called the pycnocline.

• Salinity

(part per thousand or per mil)

- Океаническая вода (рН 8.2-8.5) имеет щелочной характер. Многие катионы быстро гидролизуются и выпадают в осадок.
- Многие элементы сорбируются минеральными взвесями.
- Исключительно большое влияние на формирование состава океана оказывают биогенные процессы.

- В процессе фотосинтеза поверхностные слои воды обогащаются кислородом и обедняются углекислотой, а живущие там организмы способны извлекать Si, Ca, Mg, K, Br, J, P, N, V, Zn, Cu, Co, Ni.
- После гибели живых организмов биогенные продукты обогащают конкреции дна Cu, Zn, Ni, Co, Mo, Ag, Tl, Pb и др.
- CaO и SiO₂ идут на построение скелетов и раковин моллюсков, рыб и др, поэтому их содержание растет с глубиной.

• Многие организмы концентрируют микроэлементы из воды:

- ламинарии – J
- радиолярии – Sr
- некоторые моллюски – Ni
- омары и мидии – Co
- медузы – Zn, Sn
- осьминоги – Cu
- асцидии – V
- некоторые виды оболочечников – Nb, Ta.

- В результате обменных реакций морской воды с атмосферой, донными осадками и с живыми организмами устанавливается существующая стационарная система равновесия.
- Источником CO_2 в морской воде является атмосфера, однако в океане CO_2 в 60 раз больше, чем в атмосфере. Океан регулирует содержание CO_2 в атмосфере.

Атмосфера – CO_2



Морская вода – $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+$

- Содержание свободного кислорода в океане также определяется биогенными процессами (фотосинтез, дыхание) и температурой: в холодных водах растворяется больше кислорода.
- Растворимость кислорода, как и углекислоты, также убывает к экватору и с глубиной.
- Количество кислорода зависит от количества живых организмов, поглощающих растворенный кислород, и водорослей, его выделяющих.

- Азот в океан поступает преимущественно из атмосферы в виде свободного азота N_2 , а также NH_3 , NO_2^- (вредные примеси атмосферы). Часть азота в виде соединений $NaNO_3$ приносится реками.
- Количество азота в океанической воде очень мало, что объясняется его плохой растворимостью. Значительная часть азота находится в различных биогенных соединениях (сине-зеленые водоросли, бактерии и др.).

- Сероводород представлен малыми концентрациями в морях открытого типа, однако в замкнутых водоемах и на больших глубинах он может играть значительную роль. Присутствие сероводорода в придонных водах Черного моря вызывает образование в осадках сульфидов.
- Инертные газы тоже присутствуют в морской воде. При прочих равных условиях, чем больше атомный вес газа, тем больше его растворимость.

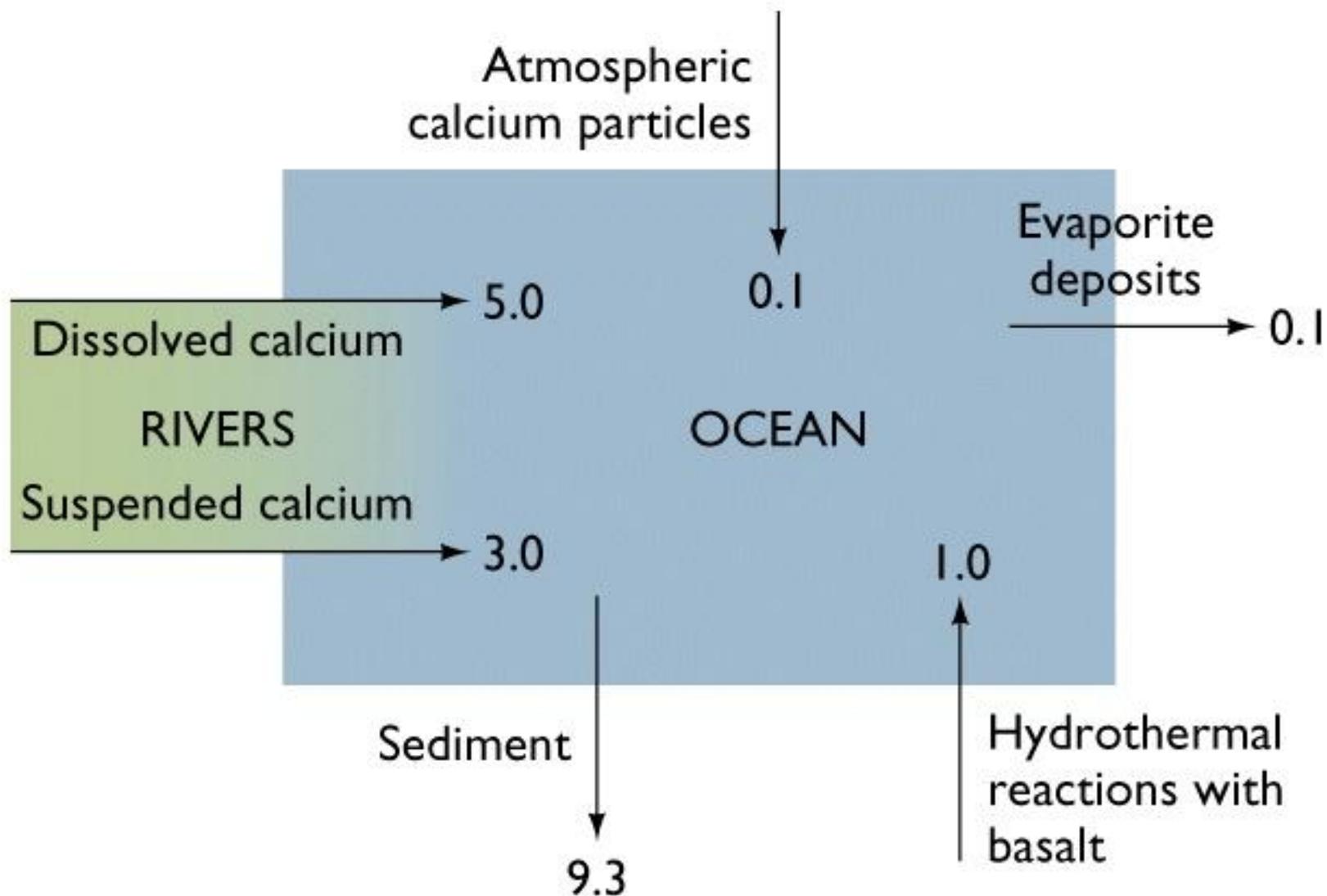
- Баланс воды и солей в океане регулируется многими факторами: снос осадков с материков; деятельность вулканов и гидротерм; растворимость соединений; обменные реакции океан – осадки, океан – атмосфера; жизнедеятельность и органические процессы.

Таблица 22

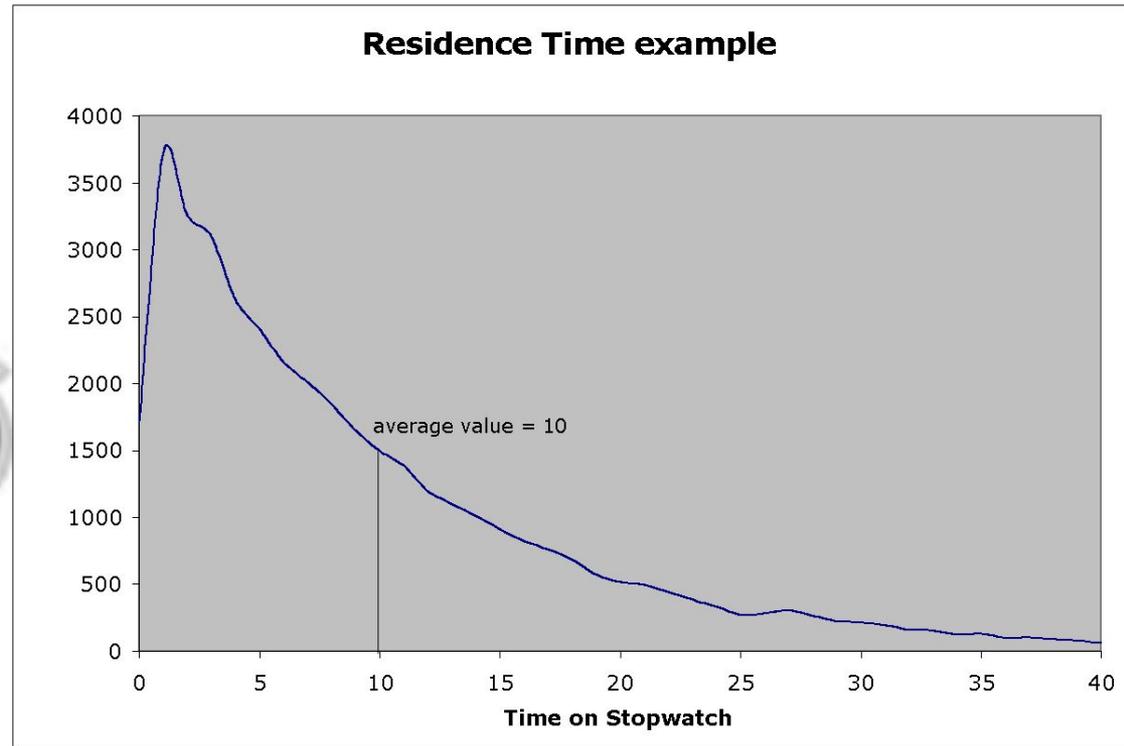
Водный баланс океана (по М.И. Львовичу)

Элемент баланса	Годовой объем, тыс. км ³	Годовой слой, мм
Осадки	411	1140
Приток речных вод	41	111
Всего	452	1251
Испарение с поверхности океана	452	1251

Модельные подсчеты среднего времени нахождения элемента в океане

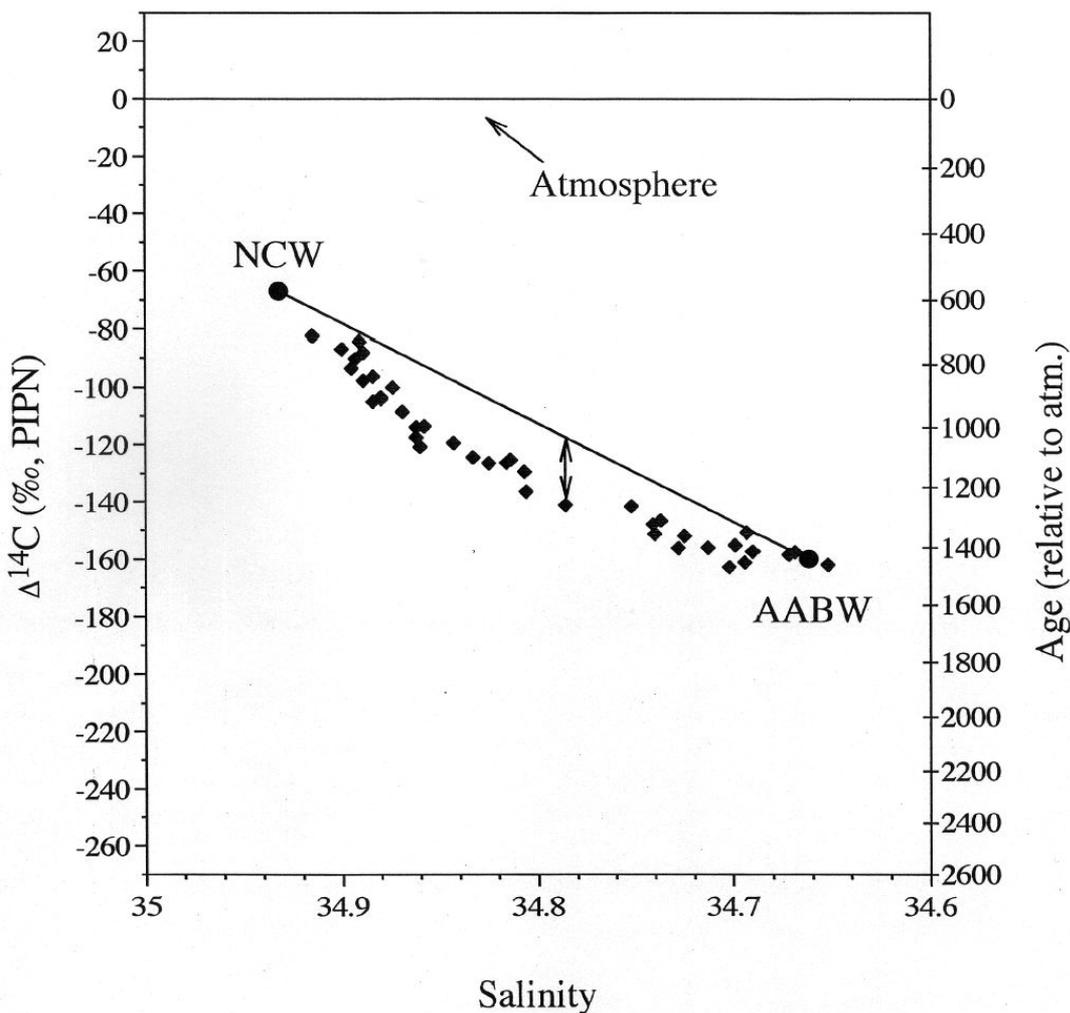


- Время пребывания – среднее время, которое данный объект находится в резервуаре.
- Представим, что каждую минуту мы обнуляем 10 секундомеров и кидаем их в бочку, и каждую минуту вынимаем из бочки любые 10 секундомеров и считываем показания с них. Это и есть время пребывания.

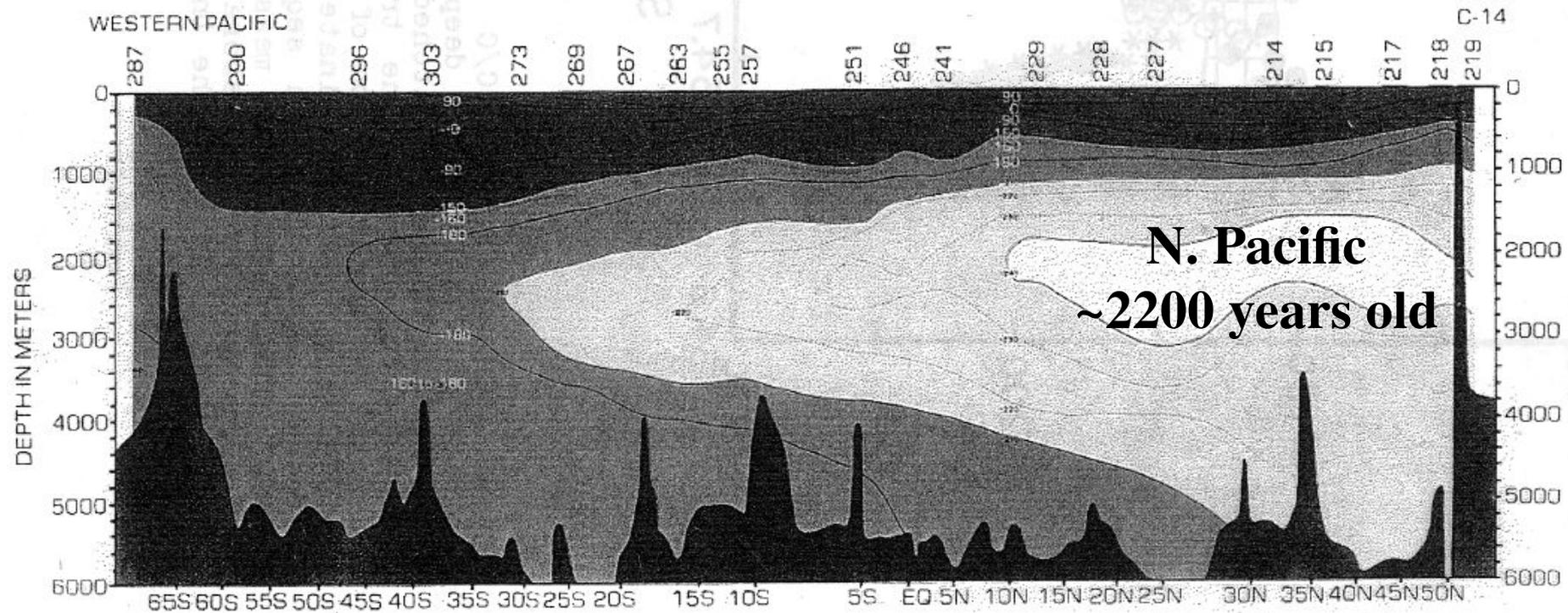
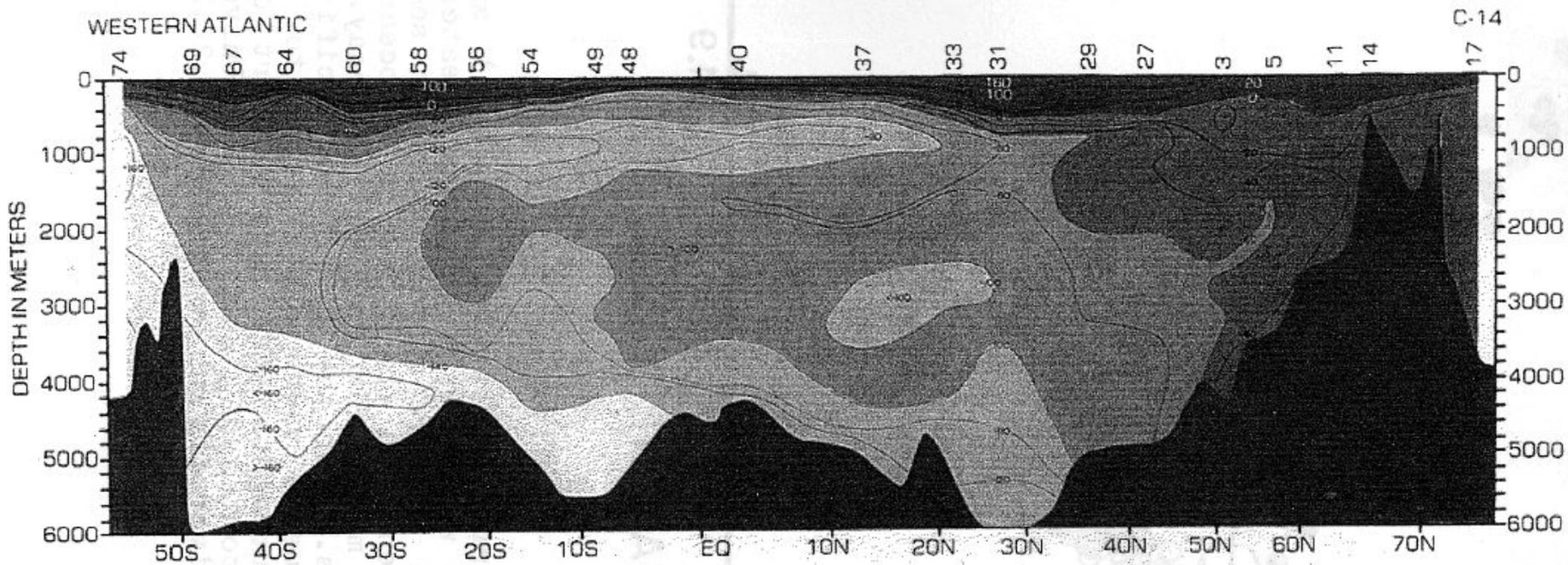


- Если считать состав воды океана постоянным, то можно определить время пребывания каждого элемента в океане условно как отношение: количество элемента в воде/количество элемента, привнесенного реками в год.
- Na – время близко к возрасту океана.
- K, Ca, Mg – 10 000 000 лет.
- Mn – короткое пребывание 1400 лет.
- Pb – всего 80 лет.
- Океан является саморегулирующейся системой, в которой большинство элементов достигло равновесной концентрации.

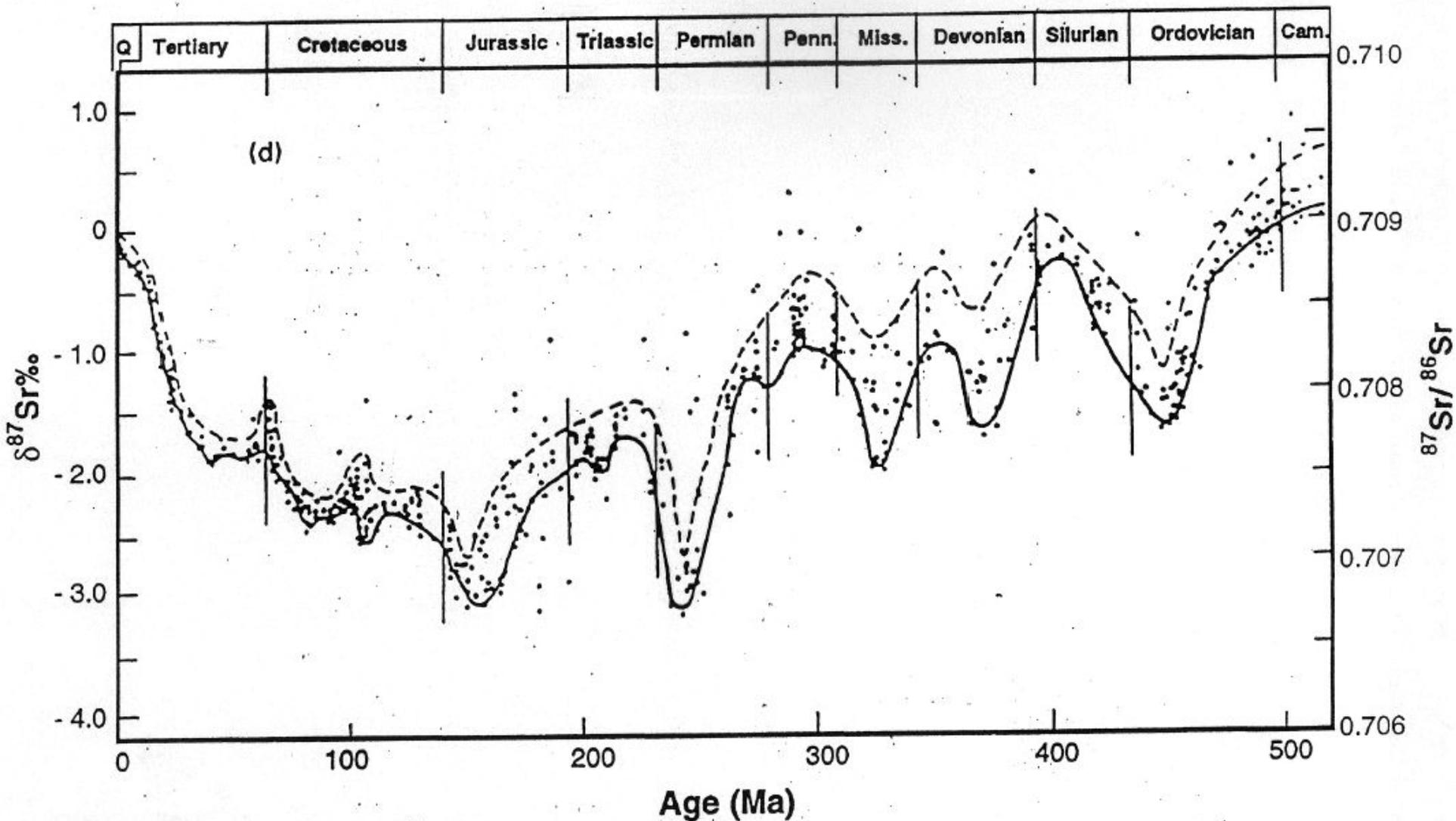
- Возраст водной массы – время, за которое водные массы с глубины достигают поверхности. Оценивается по изотопии С.



Возраст водной массы Атлантики около 200 лет. Тихий океан гораздо более древний (>2000 лет).



- История $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в морской воде определяется балансом между гидротермальным притоком (мантийное отношение **0.702**) и коровым выветриванием **0.710**.



Химия океана

- Элементы могут быть разделены на три группы по их поведению в океанической воде.
- 1. Консервативные элементы меняются также, как соленость (растворяются и концентрируются). Время «жизни» до 10^7 лет.
- 2. Питающие элементы (C, N, P, Si, Fe) важны для жизни и коротко живущи на малых глубинах, где высока продуктивность. Они аккумулируются на больших глубинах, где происходит распад органического вещества.

- 3. «Удаляемые» элементы (Mn, Pb и др.) – содержание больше на поверхности. Удаляются из морской воды в результате осаждения малорастворимых соединений, сорбции и жизнедеятельности организмов. Время пребывания в океане мало.

Происхождение гидросферы

- Вероятно, гидросфера образовалась одновременно с литосферой и атмосферой в результате остывания и дегазации вещества мантии. Химически связанная вода была уже в веществе холодного газово-пылевого протопланетного облака. Под влиянием глубинного тепла Земли она выделялась и перемещалась к поверхности Земли. Первичный океан, возможно, покрывал почти всю Землю, но не был глубоким. Океаническая вода, вероятно, была теплой, высоко минерализованной. Океан углублялся, а площадь его сокращалась. С поверхности

- **Пресная вода на суше – результат прохождения океанской воды через атмосферу.** Выделение воды из магмы продолжается до настоящего времени. При извержении вулканов выделяется в среднем за год 1.3×10^8 т воды. Термальные источники и фумаролы выносят 10^8 т.
- Если допустить, что поступление воды из мантии в литосферу и на ее поверхность было равномерным и составляло в год на 1 см^2 поверхности планеты всего 0.0001 г, то и этого достаточно, чтобы за время существования Земли образовалась гидросфера.
- **Предполагают также поступления воды из космоса в результате падения на Землю ледяных ядер комет, но ее количество в этом**

Материковые (наземные) воды

- Воды рек, озер, болот, ледниковые, подземные, а также термальные воды вулканических областей.
- С геохимических позиций (миграции химических элементов) материковые воды можно разделить на водоносные горизонты (подземные) – *область гидрогеохимии и гидрогеологии*; и поверхностные воды (в т.ч. океаны) – область гидрохимии.
- Почти все материковые воды – биокосные системы.

- Три основные геохимические обстановки наземных вод: окислительная (кислородная), глеевая и сероводородная.
- На геохимических барьерах водоносных горизонтов могут формироваться месторождения полезных ископаемых: медистые песчаники, ураноносные песчаники, серные руды и др.
- Наземные воды участвуют в процессах выветривания, эрозии, т.е. влияют на изменения горных пород.

- Основной источник вод суши – атмосферные осадки и седиментационные. Также магматогенные и интрателлурические.

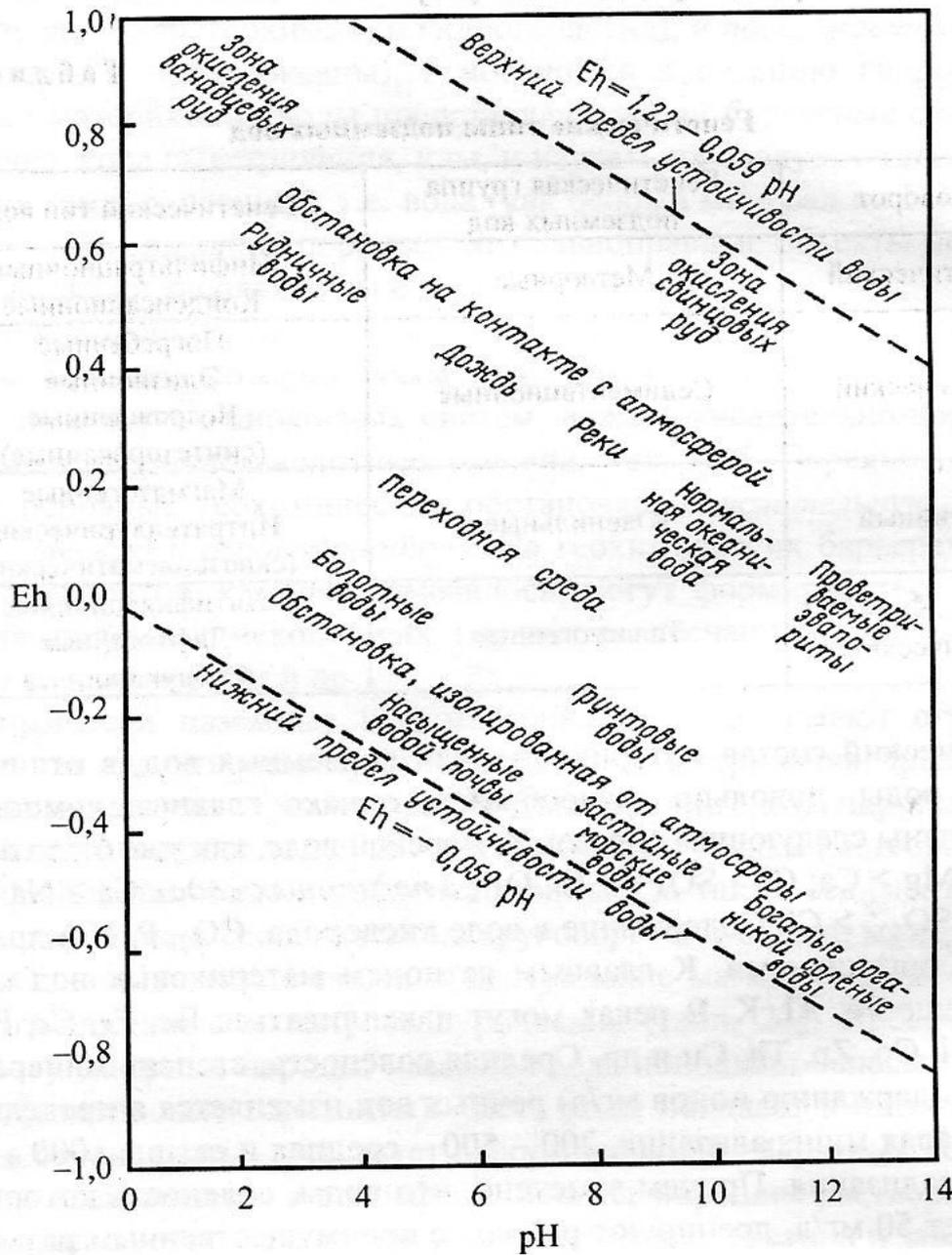
Таблица 23

Генетические типы подземных вод

Круговорот	Генетическая группа подземных вод	Генетический тип воды
Климатический	Метеорные	Инфильтрационные Конденсационные
Геологический	Седиментационные	Погребенные Элизионные Возрожденные (синтезированные)
Мантийный	Ювенильные	Магматогенные Интрателлурические (сквозьмагматические)
Мантийно-океанический	Талассогенные	Литификационные Лифтогенные Субдукционные

- Химический состав материковых или подземных вод, в отличие от морской воды, довольно разнообразен:
- морская вода: $\text{Na} > \text{Mg} > \text{Ca}$; $\text{Cl} > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$
- подземные воды: $\text{Ca} > \text{Na} > \text{Mg}$; $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}$.
- Содержание в воде O_2 , CO_2 , P и N регулируется организмами.
- К главным катионам материковых вод можно отнести еще Fe, Al, K.
- В реках могут накапливаться Be, Zr, Cr, Pb, Ti, Mn, Ni, Si, Co, Zn, Th, Cu и др.

- Средняя соленость, степень минерализации (по содержанию ионов мг/л) речных вод изменяется в пределах:
- 50-200 – малая минерализация;
- 200-500 – средняя минерализация;
- >1000 – высокая минерализация.
- При дренировании преимущественно магматических и метаморфических пород соленость не превышает 50 мг/л.
- При дренировании преимущественно осадочных пород соленость составляет 50-200 мг/л.



Соотношение
Eh и pH вод
определяется
степенью
минерализации

Рис. 56. Схема распределения некоторых природных обстановок по соотношению Eh и pH (А.И. Перельман)

- Сильно кислые воды ($\text{pH} < 3$) – рудничные воды возникают локально, при отработке сульфидных и некоторых угольных месторождений, а также в районах современного вулканизма. Эти воды богаты металлами (Al , Fe^{3+}).
- Кислые воды ($\text{pH} \sim 3-6.5$) – в гумидных зонах с равнинным рельефом и болотами. Содержат и сильный окислитель (свободный кислород) и сильный восстановитель (органические соединения). Такие биокосные системы устойчивы, стационарны.

- Нейтральные, слабощелочные, пресные воды (маломинерализованные) распространены очень широко ($\text{pH} \sim 6.5-8.5$). По ионному составу это воды гидрокарбонатно-кальциевые ($\text{HCO}_3^- - \text{Ca}^{2+}$). В таежных и тундровых зонах Ca-воды богаты органикой и общая минерализация может достигать несколько сот мг/л. Воды бедные органикой широко распространены – пресные (≤ 100 мг/л), кальциевые, жесткие.
- Сильнощелочные (содовые) воды ($\text{pH} \sim > 8.5$) распространены в сухих степях и пустынях, главным образом в озерах.

- В каждой биокосной системе наблюдается окислительно-восстановительная и кислотнo-щелочная вертикальная гидрогеохимическая зональность, где с глубиной окислительная зона сменяется восстановительной, а более кислая (или менее щелочная) верхняя зона – щелочной в нижних горизонтах.
- Вертикальная геохимическая зональность является планетарной закономерностью.
- Степень минерализации (также pH и Eh) материковых вод резко неоднозначны и зависят от геологии, географии района и пр.