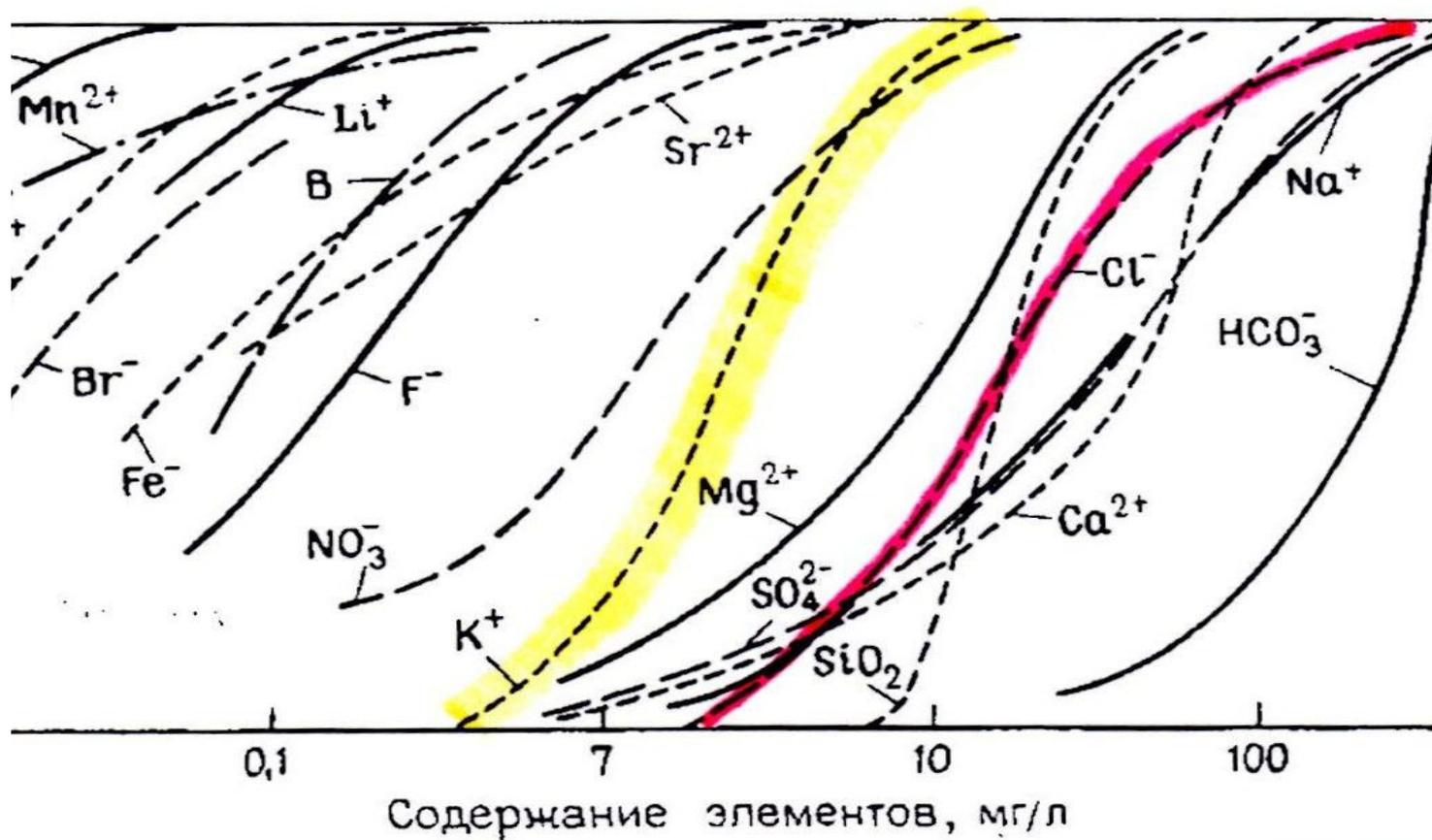


С.М.Судариков

Гидрогеохимия

*Характеристика основных
ионов, содержащихся в
природных растворах*

Главные ионы



Содержания некоторых компонентов в природных водах (Л. Эверетт, 1980)

Вследствие своего высокого дипольного момента вода представляет собой очень активный растворитель для многих твердых, жидких и газообразных веществ

Анионы

• Хлор-ион.

- Растворимость NaCl при 20° – 360 г/кг при 100° – 391. Хлориды кальция и магния растворяются лучше. Плохо растворим только AgCl. **Высокая миграционная способность хлор-иона определяется хорошей растворимостью солей, независимостью от газового режима, редким участием в обменных реакциях.**
- Концентрации хлоридов в природных водах могут изменяться от десятых долей мг/л (льды и снег Антарктиды) до 320 г/л. Главный источник хлоридных солей – вода Мирового океана. Воды морей и лагун, захороненные при формировании осадочных пород морского генезиса – исходные для большей части седиментогенных вод артезианских бассейнов. Среди которых преобладают хлоридные воды. В океанской воде концентрация хлор-иона достигает 19 г/кг, в лагунах при упаривании океанской воды до стадии садки гипса – 75–80 г/кг, до стадии галита – 150–170 г/кг, а на последних стадиях упаривания морской воды достигает 250–270 г/кг.

Растворение каменной соли

- Вторым источником хлор-иона в подземных водах является растворение залежей каменной соли (галита) и калийно-магнезиальных солей, содержащих такие минералы, как сильвин, карналлит, бишофит. Растворимость хлористого натрия составляет в интервале температур от 0 до 100 °С 263–282 г/кг, хлористого магния 364–422 г/кг, хлористого кальция 373–614 г/кг; соответственно и концентрация хлор-иона в рассолах выщелачивания каменной соли может достигать 160–170 г/кг, а при выщелачивании калийно-магнезиальных солей – 270–310 г/кг. **Условия для интенсивного растворения каменной и калийно-магнезиальных солей создаются, однако, только в тех случаях, когда эти соли залегают достаточно близко к поверхности, в зоне интенсивного водообмена.** При залегании на больших глубинах соленосные толщи являются региональными водоупорами и поступление из них солей в водоносные горизонты осуществляется только в результате протекания диффузионных

вещества

- Хлор относится к важнейшим биогенным элементам и входит в состав всех живых организмов. У человека и животных ионы хлора участвуют в поддержании осмотического давления и регуляции водно-солевого обмена наряду с ионами натрия и калия. Человек потребляет 5-10 г NaCl в сутки (с пищей – 3-6 г хлора). Минимальная потребность 800 мг в сутки. В крови – 2,89 г/л.
- Необходимы растениям. Энергетический обмен, образование кислорода в процессе фотосинтеза. Положительно влияют на поглощение корнями кислорода, соединений Ca, K, Mg.
- Слишком много – плохо, но есть растения, которые приспособились к засолению – галофиты. Среди бактерий также известны галофилы – галобактерии на засоленных почвах.

Загрязнение вод.

- **Хлорорганические соединения** - продукты замещения в органических соединениях атомов водорода хлором (**диоксины, пестициды** и др).
- ХС плохо растворяются в воде, но обладают повышенной биологической активностью. В водоемах и грунтовых водах поглощаются ОВ и накапливаются в осадках.
- **Диоксины** - кумулятивные яды, глобальные экзотоксиканты. Обладают мощным мутагенным, иммунодепрессантным, канцерогенным, эмбриотоксическим и др. действием. **Накапливаются** в биосфере планеты, включая воду. Величина летальной дозы 10^{-6} на 1 кг живого веса. Для боевых отравляющих веществ – порядка 10^{-3} г/кг. Формула одного из диоксинов **C H C O**

Сульфат-ион

- Главным источником сульфат-иона являются широко распространенные горные породы – гипсы и ангидриты.
- $CaSO_4$ (ангидрит) + H_2O \rightleftharpoons $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (гипс)
- Растворимость сульфата кальция относительно невелика (~2 г/кг), что соответствует 1,4 г/кг сульфат-иона. В присутствии гипсоносных толщ обычно и формируются концентрации сульфат-иона 1–1,4 г/кг. В соленых водах и рассолах (имеющих обычно хлоридный состав) растворимость сульфата кальция растет с ростом минерализации, достигая максимума 7–8 г/кг при минерализации 150 г/кг.
- Вторым важным источником сульфат-иона в подземных водах являются процессы окисления сульфидных минералов, характерные для приповерхностных зон

сульфатредукция

- В отличие от хлор-иона, почти не вступающего в химические реакции, сульфат-ион легко восстанавливается при взаимодействии с органическим веществом, источником которого могут быть торфяники, илы, нефтяные битумы.
- $SO_4^{2-} + 2H_2O + 2C_{орг} \longrightarrow H_2S + 2HCO_3^-$;
- $SO_4^{2-} + 2H^+ + 2C_{орг} \longrightarrow H_2S + 2CO_2$;
- Эти процессы всегда протекают с участием сульфатвосстанавливающих бактерий.

Гидрокарбонат-ион

- Концентрации изменяются от долей мг/л (кислые воды) до 2-3 г/л (нарзаны), реже до 100 г/л (растворение соды).
- Главным источником гидрокарбонат-иона в природных водах являются карбонатные породы – известняки и доломиты. Растворимость большинства карбонатов очень низкая, в частности для CaCO_3 13 и для MgCO_3 22 мг/кг. Образующиеся гидрокарбонаты растворимы значительно лучше и формируют широко распространенные в верхних частях гидрогеологического разреза гидрокарбонатные воды.

ДИССОЦИАЦИЯ УГОЛЬНОЙ

КИСЛОТЫ

- Концентрации гидрокарбонат-иона в подземных водах лимитируются также уравнениями диссоциации угольной кислоты
- $H_2CO_3 \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$; $HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H^+$
- При значениях $pH < 4,1$ в воде преобладает недиссоциированная угольная кислота
- при $pH = 4,1$ появляется аналитически определяемый гидрокарбонат-ион;
- при $pH = 6,5$ количества гидрокарбонат-иона и недиссоциированной угольной кислоты становятся равными;
- при $pH > 8,3$ появляется карбонат-ион, который преобладает при $pH > 10,3$.

выветривание алюмосиликатов

- Вторым источником гидрокарбонат-иона в природных водах являются процессы выветривания алюмосиликатов
- Все эти реакции ведут к повышению щелочности раствора. Минералогический состав плагиоклазов, пироксенов, оливинов, амфиболов определяет соотношение главных анионов в воде, а образующаяся гидроксильная группа реагирует с углекислым газом биогенного происхождения
- Так формируются гидрокарбонатные воды на площадях развития значительной части изверженных, метаморфических и терригенных пород. Их формирование - своего рода мостик между гидросферой и биосферой.

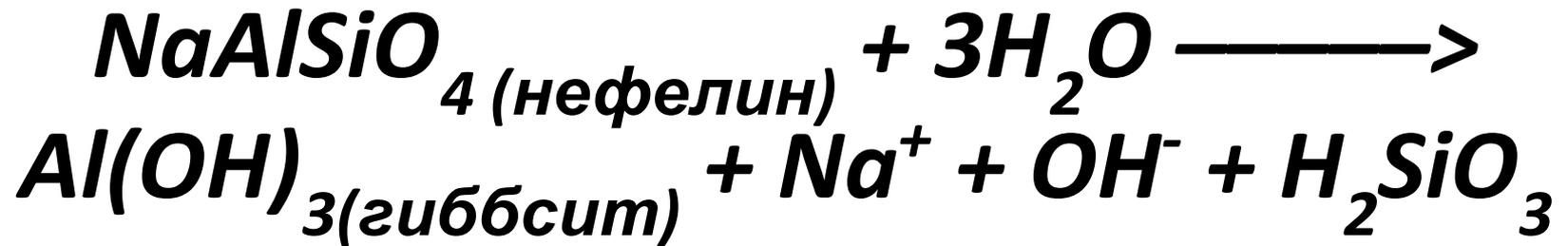
Катионы

- **Натрий (Na^+).**
- Является преобладающим среди катионов океанской воды, содержащей 10,8 г/кг натрия (77,3 %-экв). Накапливался в результате выветривания (гидролиза) первичных кислых изверженных пород. При упаривании морской воды до 280 г/кг выпадает с галитом. В соленых континентальных озерах (например, Каспийское) – с мирабилитом. При захоронении морской воды вступает в обменные процессы. Заметим, что в морской воде его содержание ниже, чем хлор-иона (77,3 %-экв. натрия при 90,2 %-экв. хлора), т. е. *помимо хлористого натрия океанская вода содержит значительное количество хлористого магния.*

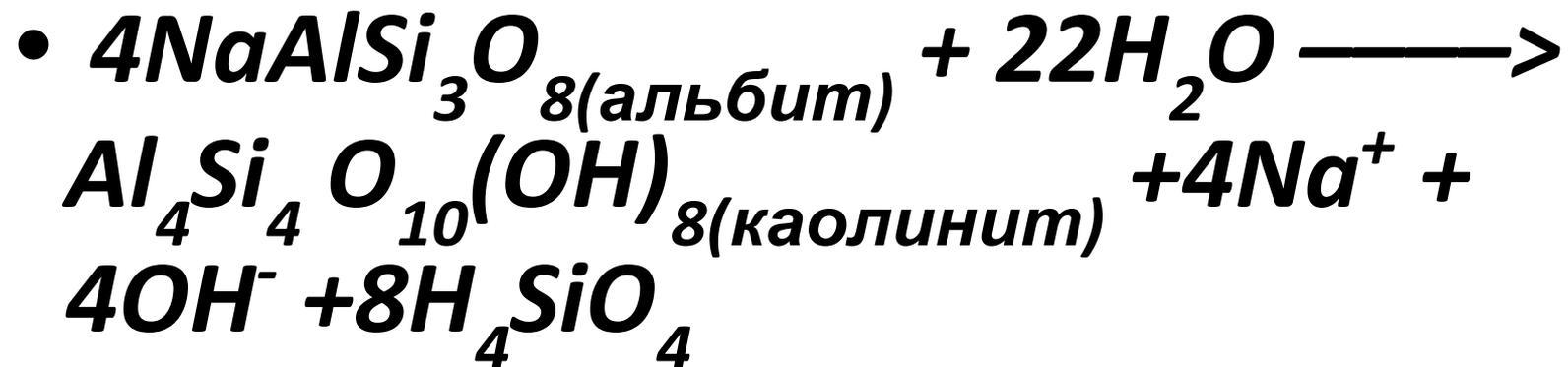
Источники натрия

- При формировании морских осадков, сопровождающемся захоронением соленой воды, в водоносные горизонты попадает значительное количество натрия, который обычно является преобладающим катионом подземных соленых вод и рассолов. Поскольку растворимость хлористого натрия ниже, чем хлористого магния и хлористого кальция, при значениях минерализации выше 300–350 г/кг в рассолах преобладают щелочноземельные металлы.
- В пресных подземных водах одним из главных источников натрия являются процессы выветривания полевых шпатов. Содержание натрия в этих водах обычно не превышает первых десятков миллиграммов на литр.

Гидролиз щелочных пород:



- Гидролиз кислых полевых шпатов:



Калий (K⁺).

- Калийные соли хорошо растворимы. Растворимость KCl при 20° – 340 г/кг, при 100° – 567. Растворимость K₂SO₄ при 20° – 111 г/кг, при 100° – 241. Содержание калия в морской воде 0,39 г/кг (1,6 %-экв). На самых последних стадиях упаривания морской воды, когда из воды начинают выпадать калийно-магнезиальные соли, концентрация калия в рассоле достигает 20–25 г/кг. Такие же (редко до 40 г/кг) концентрации калия могут быть встречены в сверхкрепких рассолах седиментационного генезиса.
- *Кларки калия и натрия в литосфере равны (2,5 %), однако содержание калия в природных водах, как правило, значительно ниже содержания натрия (на 1-2 порядка).*
Причины – поглощение растениями; сорбирование глинистыми фракциями.
- В пресных подземных водах концентрации калия обычно не превышают первых миллиграммов на литр.
- Источники калия в природных водах. Гидролиз калиевых полевых шпатов формирует небольшие (до нескольких мг/л) концентрации в большинстве природных вод. В водах выщелачивания калийно-магнезиальных солей концентрации калия могут достигать 20 и более г/кг.

Кальций (Ca^{2+}).

- Высокая растворимость хлоридов (745 г/кг при 20° и 1590 при 100°), относительно низкая – сульфатов (2 г/кг) и низкая – карбонатов.
- В морской воде лишь 0,41 г/кг, но она близка к насыщению по CaCO_3 , достигнутому к началу фанерозоя. Фанерозой – эра кальция.
- Главным источником кальция в природных водах являются карбонатные и сульфатные горные породы и кальциевые полевые шпаты. Концентрации кальция, формирующиеся при разрушении карбонатных и сульфатных пород, контролируются парциальным давлением углекислоты и обычно не превышают 50–150 мг/л. Усиливается процесс при высоких содержаниях углекислого газа и в нарзанах содержание кальция достигает 0,4-0,6 г/кг.

При растворении гипсов и ангидритов концентрации кальция достигают 450–600 мг/л.

- *Процессы растворения и выщелачивания горных пород протекают на громадных площадях, в результате чего кальций становится одним из главных компонентов природных вод.*
- Другим важным процессом, выводящим кальций в природные растворы, является катионный обмен, в результате которого воды морского генезиса, содержащие значительные количества натрия и магния, при взаимодействии с глинистыми породами обогащаются кальцием.

Магний (Mg^{2+}).

- Высокая растворимость хлоридов (545 г/кг при 20° и 730 при 100°) и сульфатов (360 и 680), но низкая – карбонатов. Является одним из главных ионов океанской воды, содержание магния в которой составляет около 1,3 г/кг, или 17,6 %-экв.
- *Хлор-магниевый тип морской воды.*
- При упаривании океанской воды в лагунах концентрация магния растет и на последних стадиях упаривания может достигать 70–100 г/кг и более. В подземных рассолах, однако, такие концентрации магния редки, поскольку значительная часть его расходуется на обменные процессы; даже в сверхкрепких подземных рассолах концентрации магния обычно не превышают 20–25 г/кг.
- В пресных подземных водах всегда встречается от 5–6 до 80–100 мг/л магния. Его источником является выщелачивание доломитов или же магнезиальных минералов.
- Источники: гидролиз магнезиальных минералов основных и ультраосновных пород, **выщелачивание доломитов ($rCa/rMg = 1$)**, **магнезитов ($rCa/rMg \ll 1$)**. Силикатные и карбонатные породы дают не более 50 мг/л магния.