

С.М.Судариков

Гидрогеохимия

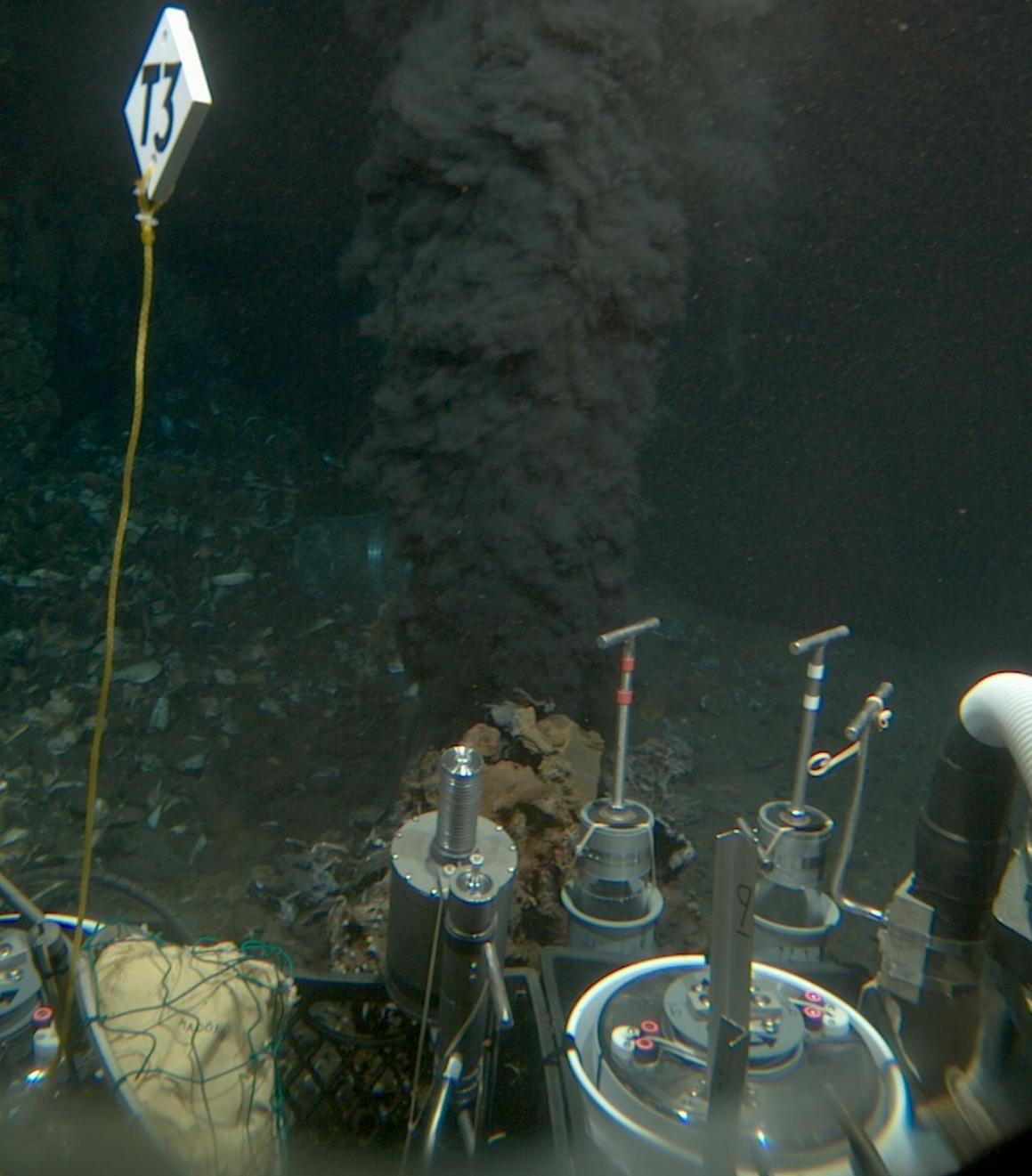
*Характеристика основных
ионов, содержащихся в
природных растворах*

Коллоидные вещества

Роль коллоидов в самоочищении природных вод и формировании рудных месторождений.

- В природных водах происходит постоянный обмен металлами между растворенной формой, частицами коллоидов и вмещающими породами или донными отложениями. Коллоиды способны активно сорбировать тяжелые металлы. Со временем коллоидные растворы коагулируют, в результате чего сорбированные элементы переходят в твердую фазу. **Вода самоочищается.**
- Если поступление тяжелых металлов в поверхностных водоемах прекращается, поверх загрязненного ила образуется свежий слой "чистых" донных отложений. В результате тяжелые металлы изолируются и выводятся из экосистемы. Именно так водоемы справляются с последствиями антропогенных аварий.

7/8/01 10:38am



Коллоиды активно
участвуют в
формировании
некоторых типов
месторождений:
железорудных
формаций, **полей
металлоносных
осадков**

(гидротермальный
плюм на фото),
Fe-Mn конкреций на
дне Океана,
скоплений
бокситов.

Оксид кремния SiO_2

- В большинстве случаев SiO_2 поступает в воды в результате гидролиза полевых шпатов при выветривании горных пород.
- **В воде аморфный кремнезем малорастворим, при комнатной температуре его растворимость составляет 120 мг/л, а растворимость стабильного кварца более чем на порядок ниже.**
- Тем не менее кремнекислоты содержатся во всех природных водах, соотношение определяется щелочно-кислотными равновесиями. H_2SiO_3 – метакремневая кислота; H_4SiO_4 – ортокремневая; часто даются в виде суммы SiO_2 .
- **При температурах около 100°C растворимость аморфного кремнезема достигает 400 мг/л.** Высокие содержания кремнекислоты известны в глубинных кислых ($pH < 4$) водах.

В ультрапресных водах SiO_2 является главным компонентом химического состава.

- Содержание его возрастает и в щелочных водах, но обычно в подземных водах оно не превышает первых десятков миллиграммов на литр. В воде SiO_2 чаще присутствует в молекулярно-диспергированном (H_4SiO_4 , H_2SiO_3), реже коллоидальном ($x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$) состоянии.
- Кремнезем способен отлагаться из вод термальных источников, особенно щелочных азотных терм, образуя специфические осадки — гейзериты. В гейзеритах Долины Гейзеров $\text{SiO}_2 \geq 90-95\%$.

Гейзер Малахитовый, Камчатка



Гейзериты в районе проявления терм. Сиена, Италия



Термальные воды, насыщенные коллоидами кремния



Оксид кремния малотоксичен для человека, животных, микроорганизмов и растений.

- Для орошения почвы в США рекомендуется использовать воды с предельно допустимой концентрацией (ПДК) кремния в пределах 10—50 мг/л.
- В связи с образованием труднорастворимых осадков в паровых котлах, бойлерах и турбинах ПДК кремния составляет 1—40 мг/л (в зависимости от давления).

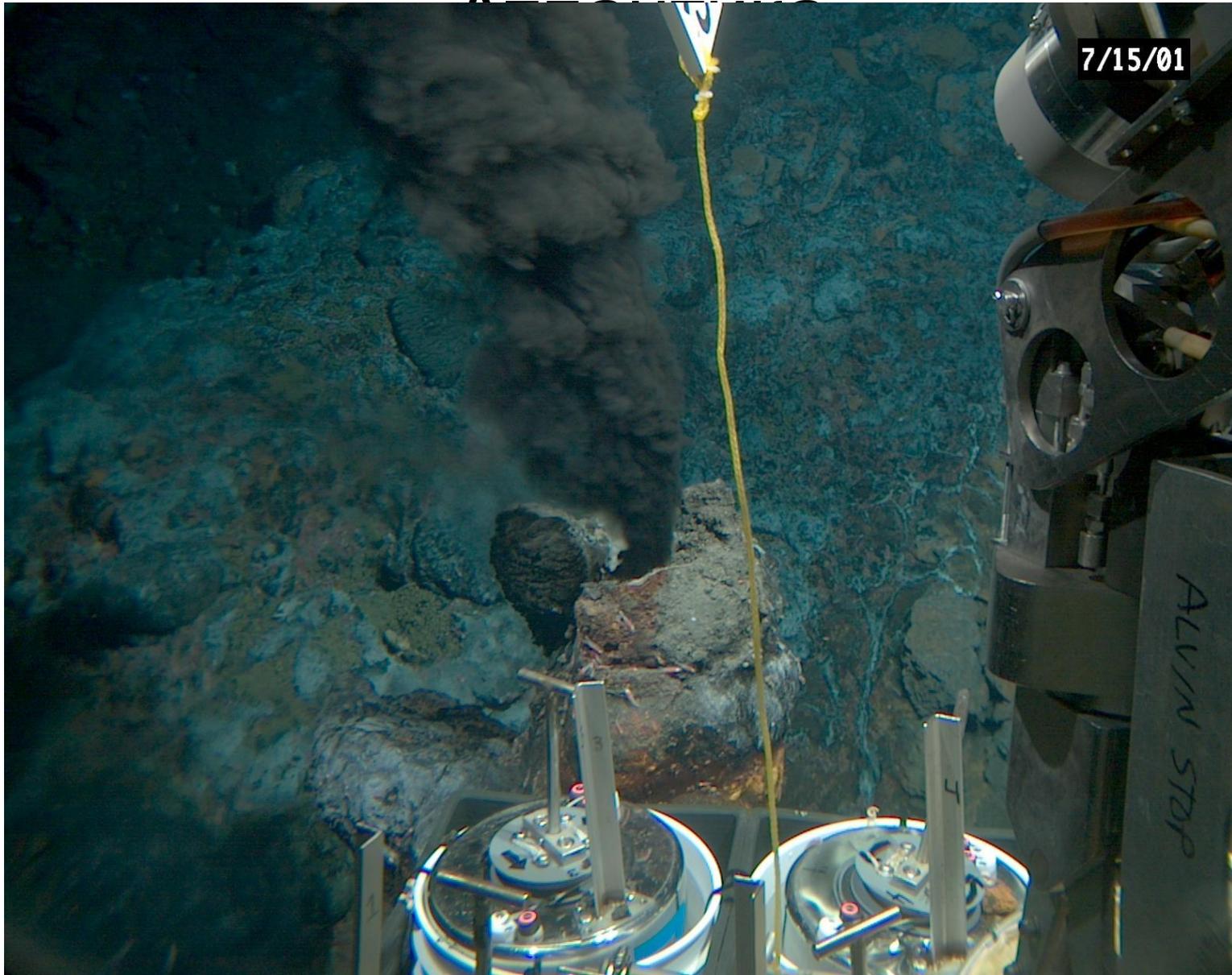
Кремнекислота добавляется в мягкие воды как средство защиты металлических трубопроводов от коррозии.

- В бальнеологии кремнекислота состава $\text{H}_2\text{SiO}_3 + \text{HSiO}_3 \geq 50$ мг/л используется в качестве лечебного компонента.
- Практикуется использование "кремней" для улучшения качества питьевых вод.

Гидроксиды железа.

- Пределы растворимости $\text{PrFe}(\text{OH})_2 - 4,8 \cdot 10^{-16}$; $\text{Fe}(\text{OH})_3 - 4 \cdot 10^{-38}$.
- При окислении ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$) и гидролизе образуется коллоидный осадок гидроксида железа (III), ухудшающий органолептические показатели воды.
- Ограниченная миграционная способность этого компонента обусловлена наличием **окислительного и сульфидного геохимических барьеров** на путях миграции.

Окислительный и сульфидный барьеры. Гидротермальное поле Снейк Пит,



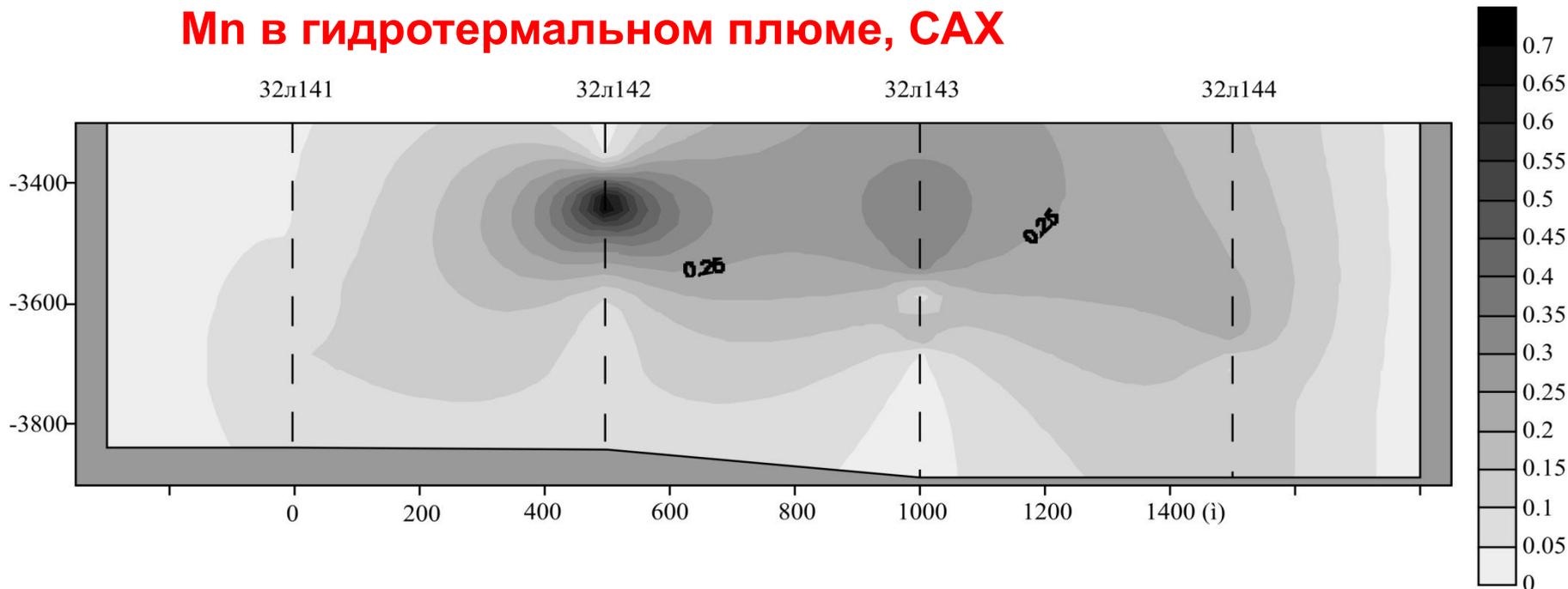
Во многом поэтому железо относительно широко распространено в горных породах и минералах (кларк 4,2 %) (железорудные формации, магнетит, гематит, сидерит, гётит, железистые силикаты и пр.).

- При высоких концентрациях Fe^{2+} осадки гидроксидов забивают трубопроводы и водозаборную арматуру.
- В подземных водах оно содержится в относительно небольших количествах (единицы, десятки миллиграммов на литр), изредка достигая сотен и в исключительных случаях (**в резко восстановительной обстановке**) тысяч миллиграммов на литр

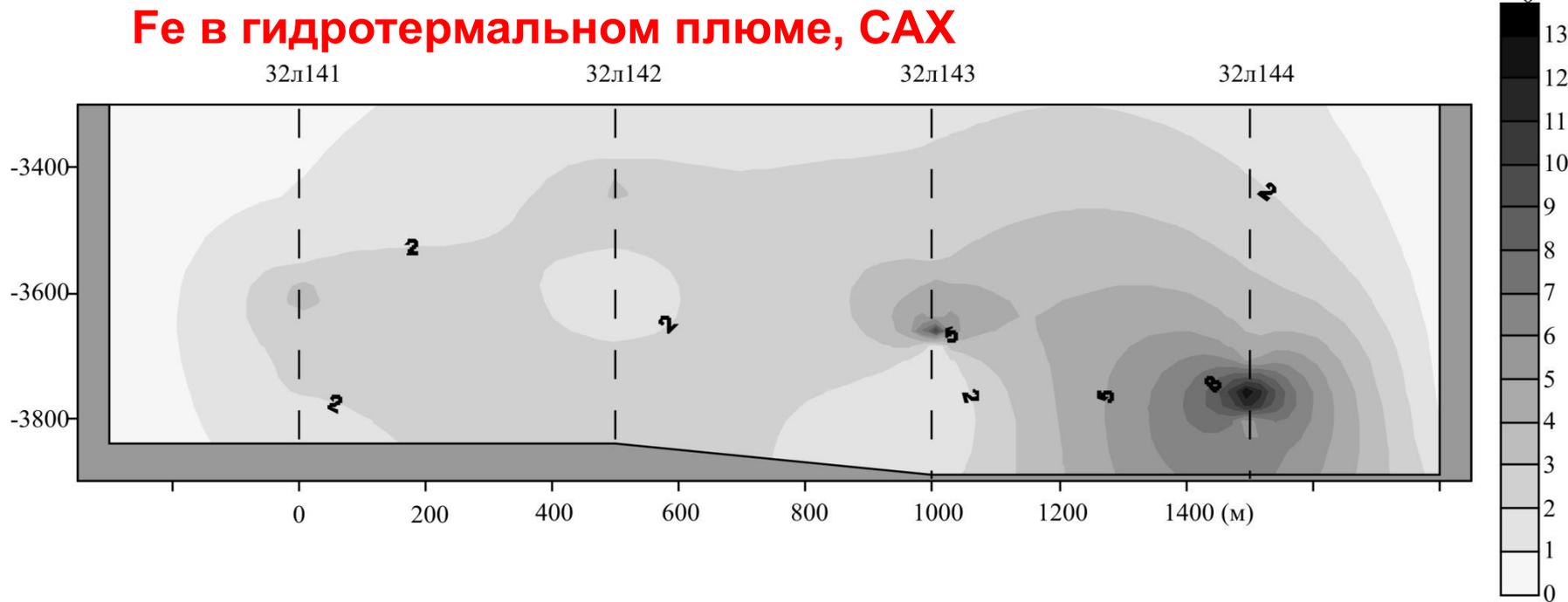
Гидроксиды марганца.

- Предел растворимости $\text{PРMn}(\text{OH})_2 - 4 \cdot 10^{-14}$.
- *Марганец* Mn^{2+} содержится в водах в концентрациях на порядок меньших, чем железо. Имеются отличия и в миграционных способностях. Это обусловлено большей устойчивостью Mn^{2+} в окислительных условиях.
- В особенности это проявляется при разгрузке субмаринных гидротерм. Железо переходит во взвешенное (коллоидальное) состояние вблизи источника, а марганец – на

Мп в гидротермальном плюме, САХ



Fe в гидротермальном плюме, САХ



Установлено, что наиболее эффективно Mn переводится во взвешенное состояние с участием бактерий.

- В концентрациях больше 0,1 мг/л марганец делает воду мутной, а при концентрациях 0,5 мг/л появляется металлический привкус.
- Предположительно оказывает мутагенное действие на теплокровных животных и токсичен для растений в концентрациях свыше 0,5 мг/л.
- ПДК этого элемента в питьевой воде составляет в России 0,1 мг/л, в других странах колеблется от 0,05 до 0,1 мг/л.

образования железомарганцевых конкреций (дно Океана; Финский залив).

- Первые сведения о рудных образованиях на дне Океана были получены в ходе первой в истории мировой науки комплексной океанологической экспедиции на английском судне **“Челленджер”**, продолжавшейся почти четыре года (1872-1876).
- 18 февраля 1873 г. при проведении **драгировки** в 160 милях к юго-западу от Канарских о-вов со дна были подняты черные округлые желваки - железомарганцевые конкреции, содержащие, как показали уже первые анализы, значительное количество



- Другой тип образований – **Fe-Mn корки**, которые, в отличие от конкреций, образуют относительно тонкие покровы на твердых породах, в основном на подводных поднятиях. Они были открыты и впервые описаны совместно с конкрециями в результате той же экспедиции на **“Челленджере”**
- Главное геохимическое различие между Mn и Fe в океане сводится к многообразию минеральных форм, в которых Fe выводится в осадочную толщу как в окислительных, так и в восстановительных условиях, в то время как Mn может находиться в твердофазной

- Из восстановленных осадков растворенный Mn мигрирует к поверхности дна и в благоприятных фациальных условиях (высокие содержания растворенного кислорода в морской воде и низкие скорости седиментации) формирует рудные отложения в двух основных формах: **железо-марганцевые конкреции (ЖМК) и корки.**
- Казалось бы, что само название этих стяжений свидетельствует о геохимической близости свойств главных рудообразующих металлов - Fe и Mn. Но это не совсем так. Еще В. И. Вернадский отмечал, что в природе в зоне гипергенеза нет ни одного железо-



- Кроме того железистые и марганцеворудные формации на суше хотя и сопутствуют друг другу, но всегда разделены во времени и пространстве.
- Это связано с разницей в стандартных потенциалах окисления - более низком у Fe и высоком у Mn. Поэтому Fe окисляется легче Mn и соответственно раньше образует окисные твердофазные соединения.

Гидроксиды алюминия.

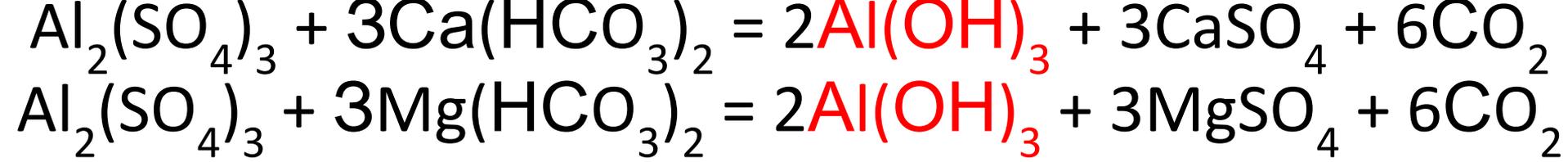
- Предел растворимости алюминия гидроксида
- ПР $Al(OH)_3$ $1,9 \cdot 10^{-33}$.
- Другие формулы: H_3AlO , H_3AlO , $HAIO_2$,
- $[Al_2O_3 \cdot nH_2O]$. Белое студенистое вещество, плохо растворимое в воде
- ***Источники поступления алюминия в природные воды:***
- частичное растворение глин и алюмосиликатов;
- атмосферные осадки;
- сточные воды различных производств.

В природных водах алюминий присутствует в ионной, коллоидной и взвешенной формах.

- Миграционная способность невысокая. Образует довольно устойчивые комплексы, в том числе органоминеральные, находящиеся в воде в растворенном или коллоидном состоянии.
- Концентрация алюминия в поверхностных водах обычно колеблется в пределах $n \cdot 10^{-2}$ — $n \cdot 10^{-1}$ мг/дм³, в некоторых кислых водах иногда достигает нескольких граммов в 1 дм³.

Используется для очистки питьевых вод

- Наиболее часто на водопроводах в качестве коагулянта применяют неочищенный алюминия сульфат (сернокислый глинозем), который содержит 33% безводного алюминия сульфата и до 23% нерастворимых примесей.
- При добавлении к воде $Al_2(SO_4)_3$ вступает в реакцию с гидрокарбонатами кальция и магния, которые всегда содержатся в природной воде и обуславливают ее устранимую жесткость и щелочность:



- Основным для процесса коагуляции является образование $\text{Al}(\text{OH})_3$ в виде коллоидного раствора. $\text{Al}(\text{OH})_3$ придает ей опалесценцию и быстро коагулирует, образуя хлопья во всей толще воды.
- Они имеют заряд, противоположный заряду коллоидных частиц гуминовых веществ, которые содержатся в природной воде. Благодаря этому коллоидные частицы коагулянта нейтрализуют заряд коллоидных гуминовых частиц воды.

Хлопья же самого коагулянта адсорбируют коллоидные и мелкие взвешенные частицы и выпадают на дно, механически захватывая с собой крупную взвесь.

- Обесцвечивание, которого невозможно добиться другими способами очистки, происходит вследствие адсорбции гуминовых веществ на поверхности хлопьев коагулянта и дальнейшего выпадения в осадок. Уменьшение количества взвеси способствует также значительному уменьшению количества бактерий и вирусов, содержащихся в воде.

Образование бокситов

- В 1821 г. французский химик Вернье впервые исследовал и описал встречающуюся близ города Ле Бо (Les Baux), на юге Франции, горную породу, содержащую 52% Al_2O_3 , 27,6% F_2O_3 и 20,4 % H_2O , причем назвал ее по месту нахождения бокситом (*bauxite*).
- В настоящее время бокситы являются важнейшей алюминиевой рудой, на которой, за немногими исключениями, базируется почти вся мировая алюминиевая промышленность.

По внешнему виду

- бокситы представляют глиноподобную, а часто каменистую породу, иногда плотного, иногда пористого сложения. Для них характерна большая дисперсность составных частей, нередко приближающаяся к дисперсности **КОЛЛОИДОВ**.
- Цвет бокситов весьма разнообразен, но чаще всего красный различных оттенков.

БОКСИТ



По одной из гипотез, бокситы являются продуктом выветривания древней коры с последующим механическим перемещением и переотложением остаточного продукта, находящегося в **КОЛЛОИДНОМ** состоянии.

- По другой - бокситы являются химическим осадком, образовавшимся при разложении растворов алюминиевых, железных и титановых солей (получавшихся за счет выщелачивания природными водами изверженных пород) в момент поступления их в водоемы — моря и

Схема Акад. А. Е. Ферсмана осаждения гидратов окиси алюминия из растворов алюминиевых солей при разных значениях рН, иллюстрирующая возможность гидрохимического образования скоплений алюминия (в виде гидратов)

- рН ниже 4; Алюминий растворяется (Алюминий, как катион)
- рН = 4—7; Алюминий осаждается
- рН = 7-11; Алюминий остается в осадке
- рН = 13—14; Алюминий растворяется (Алюминий, как анион)

Из этой схемы видно, что алюминий растворяется лишь при очень высоких и при очень низких рН.

- Первое редко осуществляется в земной коре; гораздо важнее вторая группа растворов — кислых, в виде которых алюминий очень легко мигрирует (выносятся).
- К таким растворам относятся и некоторые типы гидротерм, характеризующиеся повышенными концентрациями алюминия.

БОКСИТ



- Ионы алюминия обладают токсичностью по отношению к многим видам водных живых организмов и человеку
- ПДК составляет 0.5 мг/дм^3