

С.М.Судариков

Гидрогеохимия

*Характеристика основных ионов,
содержащихся в природных
растворах*

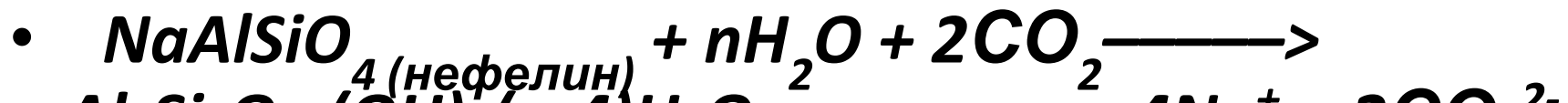
Второстепенные ионы
(мезокомпоненты)

Компоненты характеризуются высоким кларком, но низкой растворимостью солей, или небольшим кларком, но хорошей растворимостью.

- Средние содержания **МЗК** обычно не превышают 10 мг/л. Только в особых условиях их концентрация увеличивается до 100- 200 мг/л, а иногда и до нескольких г/л.
- **МЗК** придают воде специфические особенности : 1) бальнеологическое значение. 2) Некоторые при высоких концентрациях могут служить объектом добычи, 3) другие имеют поисковое гидрогеохимическое значение.
- Многие **МЗК** служат индикаторами гидрогеохимических процессов и могут быть использованы как показатели загрязнения.

Карбонат-ион (CO_3^{2-}).

- Поскольку для большинства природных вод характерна среда, близкая к нейтральной, ион является достаточно редким. Воды, содержащие его заметные количества, характерны, например, для содовых озер.
- Такие воды могут формироваться при выщелачивании щелочных пород (нефелиновых сиенитов) с образованием глинистых минералов групп гидрослюд, галлуазита, монтмориллонита. Один из вариантов таких реакций



Бром (Br^-).

- Все соли, кроме AgBr хорошо растворимы: NaBr – 905 г/кг при 20° ; 1210 при 100° . Бромиды кальция и магния еще лучше.
- Концентрации бром-иона изменяются от долей мг/л (большая часть пресных вод) до 10 г/л (рассолы последних стадий упаривания морской воды и сверхкрепкие подземные рассолы).
- Бром – один из важных ионов в составе океанской воды, которая и является одним из главных его источников в подземных водах. Содержание брома в воде Мирового океана

Основной механизм концентрирования - испарительная концентрация.

- При испарении океанской воды в лагунах бром накапливается одновременно с хлором, а их соотношение (**так называемый хлор-бромный коэффициент, равный для океанской воды ~300**) сохраняется вплоть до **начала садки галита, начинающейся при минерализации 275–280 г/кг**; концентрация брома при этом достигает 0,6 г/кг.
- Поскольку начальное содержание брома в океанской воде значительно ниже, чем хлора, и, кроме того, бромиды растворимы лучше, чем хлориды, по мере садки галита весь бром остается в жидкой фазе.

Начинается закономерное **уменьшение хлор-бромного коэффициента**, снижающегося на последних стадиях упаривания морской воды до значений 30–50.

- В выпадающих солях бром полиморфно замещает хлор и его концентрация в твердой фазе растет по мере упаривания морской воды. Поэтому **галит** резко обеднен бромом ($Cl/Br > 1000$); в **карналлите** относительное содержание брома увеличивается и значение хлор-бромного коэффициента снижается до **65–200**; в **бишофите**, выпадающем на последних стадиях упаривания морской воды, хлор-бромный коэффициент

Другим источником брома в подземных водах может являться органическое вещество.

- Образующиеся из органики в соленых водах и рассолах дополнительные количества брома могут приводить к снижению хлор-бромного коэффициента для вод с минерализацией менее 280 г/кг до 80–100, а для вод с более высокой минерализацией – до 10–20.
- Известные суммарные содержания брома в подземных водах не превышают, однако, 10–13 г/кг. В пресных водах содержание брома обычно ≤ 1 мг/л

Иод (I^-).

- В природных водах преобладает I^- ; Все иодиды кроме AgI хорошо растворимы. NaI – 1787 при 20° , 3020 при 100° . Иодиды кальция и магния еще выше.
- Минералы: AgI – иодаргирит, $Ag(Cl,Br,I)$ – иодобромит, $CuI \cdot 4AgI$ – купроиодаргирит, HgI – кокцинит, $(Ag,Hg)I$ – токориалит, $Ca(IO_3)_2$ – лауторит

Содержание иода в океанской воде составляет $\sim 0,05$ мг/кг.

- Даже на самых последних стадиях ее упаривания концентрация иода не превышает десятых долей миллиграмма на килограмм, т. е. в противоположность хлору и бромю испарительная концентрация не может являться ведущим механизмом накопления иода в природных водах.
- Механизм накопления этого элемента в первую очередь предопределяется его ассимиляцией морскими водорослями и последующим их захоронением при образовании пород морского генезиса.

Содержание иода в природных объектах.

- атмосфера: $1 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-6}$ г/м³;
- породы: магматические – $n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-6}$ %
- осадочные – $n \cdot 10^{-4} - n \cdot 10^{-5}$ %
- **чилийская селитра – 1-1,5 % (лаутерит)**
- бурые водоросли – $n \cdot 10^{-2}$ %
- **ламинарии – до 1,2 %**
- **кактусы – до 1 %**
- природные воды (мг/л): грунтовые – $n \cdot 10^{-6} - n \cdot 10^{-7}$ %
- артезианские $n \cdot 10^{-5}$ % (иногда до 0,7-1 г/л)

Переход значительных количеств
иода из пород, содержащих
органическое вещество, в подземные
ВОДЫ

- Лучше всего осуществляется в результате термического разложения органического вещества горных пород при температурах выше 125 °С.
- Концентрации иода в подземных водах нефтегазоносных провинций часто достигают 50–100 мг/кг, а в отдельных уникальных случаях до 770 (Устюрт) и даже 1400 мг/л (бассейн Анадарко в штате Оклахома, США).

Иод-131 (^{131}I)

- Также называемый *радиойодом* (несмотря на наличие других радиоактивных изотопов этого элемента). Период его полураспада составляет около 8 суток. Является одним из основных продуктов деления ядер урана и плутония.
- Внесли значительный вклад во вредные последствия для здоровья людей после ядерных испытаний 1950-х, [аварии в Чернобыле](#).

Авария на АЭС Фукусима I

в марте 2011

- Вызвала значительный рост содержания ^{131}I в продуктах питания, морской и водопроводной воде в регионах вокруг АЭС. Анализ воды в дренажной системе 2-го энергоблока показал содержание I-131, равное 300 кБк/см^3 , что превышает установленную в Японии норму по отношению к питьевой воде в 7,5 миллионов раз.

У человека большая часть йода в организме концентрируется в щитовидной железе, имеющей небольшую массу по сравнению со всем телом (12-25 г). Поэтому, даже небольшое количество радиоiodа приводит к большим дозам локального облучения щитовидной железы

- В качестве профилактики дефицита йода в организме применяется иодирование соли. Оптимальные концентрации 40-60 мкг/г. Иодируют иодистым калием или иодистым натрием

- Месторождения иодных вод.
Западная Сибирь. Япония. Сахалин.
Камчатка. Северо-запад России.
- Промышленная добыча иода.
Мировое производство иода около 20000 т/год, из них около 80-85 % из подземных вод; около 50 % – Япония (подземные воды), около 25 % – Чили (селитры).

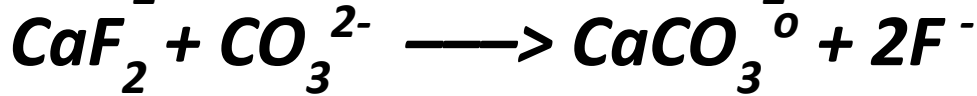
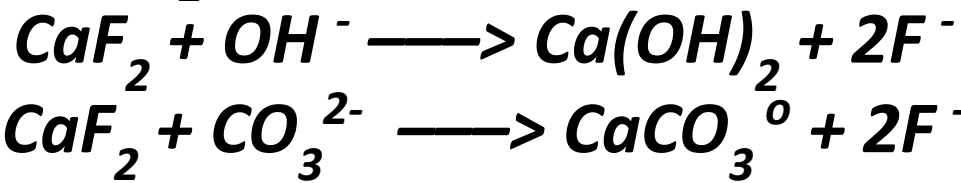
Фтор (F⁻).

- Значительно менее распространен в природных водах, чем остальные галоиды. Растворимость фторидов ниже, чем хлоридов, бромидов и иодидов. NaF – 42 г/кг при 20° и 50 при 100°. Комплексообразователь с Ca, Mg, Al, Fe, Be и др.
- Разложение комплексов только в щелочной среде, например, $\text{AlF}_n^{3-n} + \text{OH}^- \longleftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + n\text{F}^-$
- Основным источником фтора являются горные породы с фторсодержащими минералами. Минералы: **флюорит** – CaF_2 ;

важно отличие фтора от
других галоидов – низкая
растворимость его соединения с
Са (флюорита)

- Составляет по разным авторам при температурах 18-22° **14,7-22 мг/л.**
- Увеличивается в растворах сульфата магния (41 мг/л), хлорида магния (33,9), хлорида натрия (42).
- Уменьшается в растворах сульфата кальция (5,7), хлорида кальция (9,4). Увеличивается с ростом Na/Ca .

средах:



- Типы фтороносных вод
- 1) пластовые (гидрокарбонатные натриевые воды)
- 2) трещинно-жильные, в щелочных породах
- Поскольку большинство природных вод содержат кальций, содержание фтора в них обычно не превышает 8–10 мг/л. Наиболее распространенные содержания 0,5–1,5 мг/л, наиболее благоприятные для питья.

ПДК : < 1,5 мг/л; > 0,7 мг/л.

- Содержание фтора выше и ниже этих концентраций вызывает разрушение зубной эмали, и такие воды не рекомендуются для постоянного употребления.
- В очень редких случаях встречаются воды с содержаниями фтора десятки миллиграммов на литр и даже до 10–15 г/л. Это – бескальциевые воды некоторых апатитовых месторождений; высокое содержание в них фтора связано с растворением линз редкого минерала виллиомита (NaF).

Антифлюорозное действие – кальций

- Причина – образование комплексов с кальцием. Соединения кальция способствуют выделению фтора из организма
- Самые неблагоприятные воды при $[Ca] < 10$ мг/л. В натриевых водах флюороз может развиваться уже при $[F^-] < 0,5$ мг/л. Меры – дефторирование, смешение с водами других горизонтов, добавка комплексообразователей.
- F^- токсичен, но токсичность снижается для

Нитраты (NO_3^-).

- Высокая растворимость всех солей. NaNO_3 при 20° – 875 г/кг, при 100° – 1800.
- Могут встречаться нитраты естественного происхождения. В небольших количествах (0,2–1 мг/л) нитраты содержатся в атмосферных осадках; по-видимому, окислы азота образуются в них из азота, окисляющегося при грозовых электрических разрядах.
- Ясно, что при растворении селитр – до сотен мг/л, но месторождения селитр (Чили) – в регионе с сухим климатом.

Чаще всего нитраты – показатель органического загрязнения.

- В грунтовых водах часто встречаются значительные количества нитратов. Главная причина – использование азотных удобрений.
- В густонаселенных районах концентрации нитратов в природных водах часто достигают десятков и даже сотен миллиграммов на литр, между тем как ПДК этого иона оцениваются большинством нормативов в 30–45 мг/л.

Нитриты (NO_2^-).

- Хорошо растворимы; NaNO_2 при 20° – 845 г/кг, при 100° 1630. Присутствие в воде даже в количестве менее 1 мг/л нитрит-иона, является показателем свежего хозяйственно-бытового загрязнения природных вод. Легко окисляются до нитратов.
- Вода, содержащая нитриты, не пригодна для питьевых целей.

Стронций (Sr^{2+}).

- Растворимость $SrCl_2$ – 530 г/кг при 20° , 1008 при 100° . Слабо растворимы сульфаты (целестин – 110 мг/л), совсем слабо – карбонаты.
- По своим химическим свойствам стронций ближе всего к кальцию. Главный его источник в природных водах – сульфатные и карбонатные породы. Поскольку **целестин** гораздо менее распространен, чем гипс или ангидрит, а растворимость **$SrSO_4$** в 20 раз ниже, чем у гипса (0,11 против 2,02 г/кг), встречаемость Sr^{2+} в воде зоны интенсивного

«Стронциевая проблема» относится, прежде всего, к территориям гипсоносных фаций, в которых в парагенезисе с гипсом и ангидритом часто встречается целестин.

- ПДК стронция для питьевых вод – **7 мг/л**.
- В некоторых районах развития гипсоносных пород концентрации стронция в воде водоснабженческих скважин достигают **15–20**, а то и **30–40** мг/л, и найти альтернативный источник питьевой воды оказывается трудно (низовье р. Мезени и в ряде других районов Архангельской области).

Другой процесс накопления стронция в подземных водах –упаривание морской воды

- Содержание стронция в морской воде около 10 мг/л (0,06 %-экв), в 200 раз больше, чем иода. При упаривании до предельной минерализации концентрации стронция достигают уже граммов в литре.
- В крепких рассолах Московского артезианского бассейна концентрации стронция до 3–4 г/л, а Ангаро-Ленского – 6–8 г/л. **Это промышленные воды (жидкие руды), из которых возможно извлечение металлов, в том числе стронция.**

Аммоний (NH_4^+).

- Растворимость аммонийных солей высокая (NH_4Cl – 375 г/кг при 20° и 773 при 100°).
Небольшие количества аммония (до 1 мг/л) обычно имеются в атмосферных осадках и содержатся в большинстве типов поверхностных и подземных вод. Болотные воды – до 5-10 мг/л.
- Часто увеличение концентраций аммония свидетельствует о загрязнении подземных вод (в частности, при использовании аммонийных удобрений и взрывных работах).

В нефтегазоносных районах наблюдаются повышенные концентрации NH_4^+ в водах глубоких водоносных горизонтов

- Они могут формироваться в результате восстановления азотсодержащих органических соединений. Фоновые содержания аммония для таких водоносных горизонтов могут достигать 20–30 мг/л, а существенное увеличение концентрации (иногда до первых граммов на литр) часто является нефтегазоносным признаком. Так, в Припятском бассейне известны концентрации до нескольких г/л.

Железо (Fe^{2+} , Fe^{3+}).

- Источники железа – сульфиды, окислы, гидроокислы. Несмотря на то, что примеси железа присутствуют в большинстве горных пород, а кларк железа вдвое выше, чем натрия и калия, этот элемент в большинстве природных вод практически отсутствует. Причиной является очень низкая растворимость окислов и карбоната железа. Активная водная миграция железа может происходить только в кислой среде или в условиях повышенных концентраций углекислого газа в воде. При этом в

Концентрации двухвалентного железа регулируются рН, CO₂, органическим веществом.

- Некоторые регулирующие равновесия:
- $FeS_2 + 2H_2O + 3O_2 \leftrightarrow 2SO_4^{2-} + Fe^{2+} + 4H^+ + 2e$
- $4Fe^{2+} + 8HCO_3^- + H_2O + O_2 \leftrightarrow 4Fe(OH)_3 + 8CO_2$
- $Fe^{2+} + 2HCO_3^- \leftrightarrow FeCO_3 + CO_2 + H_2O$

Трехвалентное железо может появляться только в условиях очень высоких значений редокс-потенциала ($E_h > 600-700$ мВ) и низких pH (<3).

- Большое значение в миграции железа имеют железоорганические комплексы .
- ПДК для хозяйственно-питьевых вод 0,3 мг/л. Встречаются пресные воды с повышенным содержанием железа в обогащенных органикой межморенных, аллювиальных отложениях. Примеры: Северо-запад России, Д. Восток.
- Обезжелезивание производится путем окисления воды