

# **Роль океанской воды в формировании химического состава природных вод**

**С.М.Судариков**  
**Гидрогеохимия**

**Геологическая роль  
водной толщи  
современного Океана**

# Данные о составе, объеме и геохимической структуре водной толщи Мирового океана

- Общая площадь всех вод Мирового океана, межматериковых, внутриматериковых и внутренних морей –  $361.26 \times 10^{12} \text{ м}^2$  (**70.91% от всей поверхности планеты**). Площадь суши –  $148.21 \times 10^{12} \text{ м}^2$  (29.09%).
- Т.е. **водная поверхность в 2.44 раза более поверхности суши.**
- объем водной толщи Мирового океана **более, чем в 11 раз**, т.е. на порядок, превосходит объем суши, расположенной выше его уровня

Океанская водная толща является основным компонентом гидросферы планеты.

- Общая масса всех типов вод в ее составе гидросферы –  $2.3 \times 10^{21}$  кг .
- Масса водной толщи океана –
- $1.37 \times 10^{21}$  кг (почти 60%).

- Грандиозный объем водной толщи создает среду для протекания специфичных рудообразующих процессов в пределах современного океана. В ходе этих процессов возникают особые по составу и условиям залегания продукты океанского рудогенеза, не имеющие аналогов на суше.
- В их числе **железомарганцевые конкреции, кобальтоносные марганцевые корки и др.** Решение вопросов, связанных с их образованием невозможно без учета всего многообразия факторов воздействия со стороны водной толщи океана

- морская вода представлена мономинеральным жидким соединением, в котором растворенные солевые компоненты составляют, в среднем, **34.71 ‰ (3.47%)**.
- Солевой состав включает **11 макроэлементов с концентрацией выше 1-2 мг/л:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$  и  $\text{B}$ ;**
- **13 микроэлементов с концентрацией от 1-2 мг/л до 1 мкг/л:  $\text{Li}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{J}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ti}$**
- **свыше 50 микроэлементов с концентрацией <1 мкг/л —  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{La}$ ,  $\text{Ce}$  и  $\text{Au}$**

- Основу океанской водной толщи составляет достаточно концентрированный раствор солей галогенов (Cl, Br и F), сернокислых соединений и соединений гидрокарбонат-иона со щелочными и щелочноземельными металлами.
- Формирующая этот раствор группа макроэлементов на 3-4 порядка превосходит суммарную массу микроэлементов.

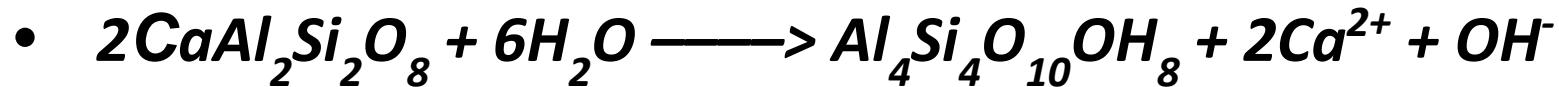
- В рудах океана, обычно содержатся десятые доли (кобальт), а иногда до 1% других металлов (медь, никель),
- Из чего следует, что формирование океанских рудных месторождений возможно в условиях, требующих исключительно высокой мобилизации полезных компонентов
- Она оценивается, по сравнению с исходной матрицей, коэффициентом концентрирования порядка  $10^7-10^9$ .



# Образование и эволюция химического состава воды Мирового океана.

- Постепенное изменение химического состава океанской воды под влиянием процессов выветривания первичных изверженных пород.

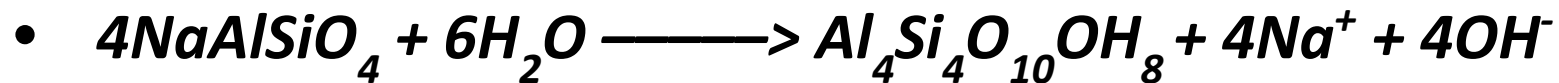
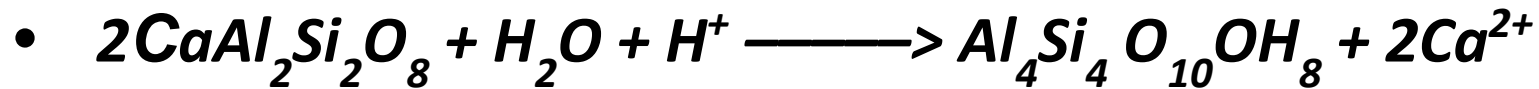
- Примеры реакций:



- анортит

каолинит

ИЛИ:



- нефелин

ИЛИ:



гиббсит

- В результате происходило поглощение кислотности первичной океанской воды (**увеличение щелочности**) и формирование катионного состава.
- К началу **фанерозоя** состав воды Мирового океана стал близким к современному. Сформировались условия, благоприятные для развития карбонатных раковин и скелетов, остатки которых сохранялись в илах и становились частью осадочных толщ.
- Последующие изменения в составе океанской воды, судя по палеонтологическим, геохимическим, изотопным данным были незначительными.

• **Сформировался типично морской тип фанерозоя**

## 2. Состав океанской воды:

	г/кг	%-ЭКВ		г/кг	%-ЭКВ
• Cl	19,35	90,20	Na	10,76	77,32
• SO <sub>4</sub>	2,70	9,28	K	0,39	1,64
• HCO <sub>3</sub>	0,14	0,38	Mg	1,29	17,62
• Br	0,07	0,14	Ca	0,41	3,36
•			Sr	0,01	0,06
•					

• **rNa/rCl = 0,86;    Cl/Br = 300;    pH= 8,2;**

# 3. Изменение состава океанской воды при упаривании

Состав океанской воды различной степени сгущения *(по М. Г. Валяшко)*

# Жидкая фаза, г/кг

Стадия	CaCO <sub>3</sub>	CaSO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>	NaCl	KCl	NaBr	Сумма
Нормальная океаническая вода	0,134	1,276	2,305	3,385	27,667	0,763	0,09	35,62
Начало садки гипса	0,34	4,90	9,50	14,90	99,10	2,40	0,26	131,10
Начало садки галита	0,52	0,460	21,0	33,40	214,1	5,20	059	275,27
Начало садки эпсомита	2,24	Следы	89,2	158,2	50,5	22,9	2,72	325,76
Начало садки сильвина	Не опр.	Следы	75,5	169,1	33,8	49,2	Не опр.	327,6
Начало садки карналлита	3,01	Следы	64,4	218,1	24,2	31,6	3,9	345,5
Эвтоника	4,57	Следы	39,9	308,6	10,5	1,9	5,99	371,46

# Твердая фаза

Стадия	
Нормальная океаническая вода	
Начало садки гипса	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Начало садки галита	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$
Начало садки эпсомита	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Начало садки сильвина	$\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{KCl}$
Начало садки карналлита	$\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{KCl} + \text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Эвтоника	$\text{NaCl} + \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

- 130 г/кг; начало садки гипса, в результате которой в твердую фазу уходит весь кальций; объем оставшейся воды 19,6 % от исходной; оставшееся к-во сульфатов 7 %-экв;
- 280 г/кг; начало садки галита; выпадает с тв. фазой натрий; объем оставшейся воды 9,3 % от исходной; после осаждения галита сульфатов 25%-экв;
- 325 г/кг; начало садки эпсомита
- ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ); осталось 6 % воды; 5 %-экв калия;

- 350 г/кг; начало садки сильвина и карналлита ( $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ); осталось 3,1 (сильвин) - 3,9 (карналлит) % от исходной воды; 6 %-экв. калия;
- около 370 г/кг; начало садки бишофита ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ); осталось 2,7 % воды;
- если исходная вода была обогащена кальцием (седиментогенные рассолы), обособляется стадия садки тахгидрита ( $2MgCl_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$ ), 1,9 % от исходного количества воды;
- 420 г/кг; эвтоника.



# Особенности испарительного концентрирования в других водоемах

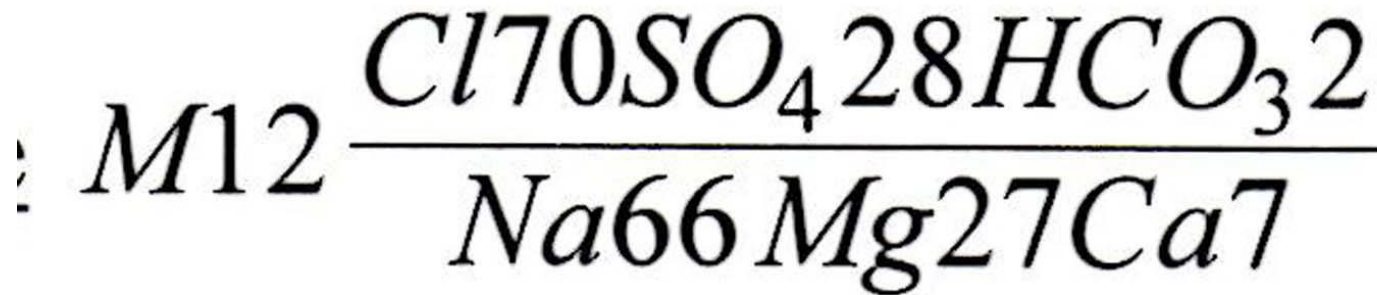
- Мертвое море (г/кг)

$$M290 \frac{Cl97 Br2}{Mg42 Na35 Ca17 K2} Cl / Br = 36; Br 7 \text{ г/кг}$$

- (абс.отм. зеркала воды -392 м, гл. 400 м) – выделяется стадия садки тахгидрита

# Каспийское море (г/кг)

- (абс. отм. зеркала -28,5 м, гл. 6-8 м на севере, до 1025 м на юге) – выделяется стадия садки мирабилита ( $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ ).



# Ситуация с бромом

- После начала садки галита соотношение хлора и брома меняется
- ф-ла В.И.Гуревича (1963):

$$Cl / Br = 34 \frac{1 + rNa / rCl}{1 - rNa / rCl}$$

- Если принять максимальное содержание хлора около 300-320 г/л, максимальное содержание брома составит  $\approx$  10 г/л.
- Прогнозы В.И.Гуревича подтвердились данными по рассолам усольской свиты н. кембрия в Ангаро-Ленском артезианском бассейне

# Метаморфизация химического состава морской воды и продуктов ее упаривания

## • Прямое направление

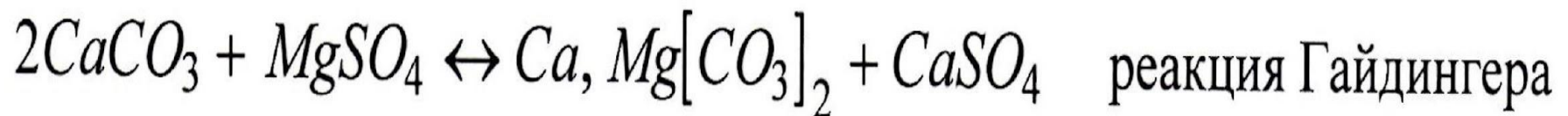
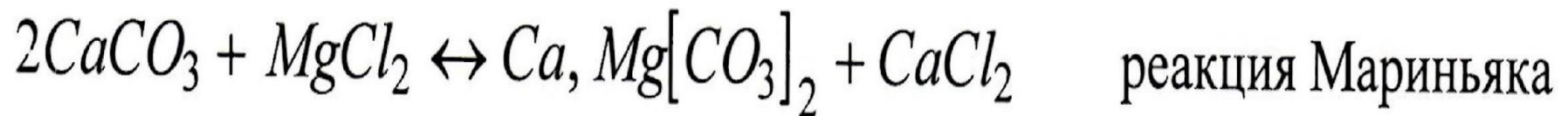
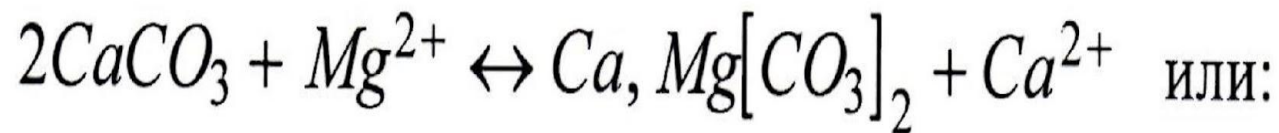
- x Сульфатредукция:



- Протекание процесса на стадиях диагенеза (в илах) и катагенеза (в осадочных толщах, обогащенных органическим веществом).
- Роль температурного фактора: повышение  $T$  до  $80-90^\circ$  усиливает процесс, выше – ослабляет (смерть сульфатредуцирующих бактерий).

## α Вторичная доломитизация

Процессы вторичной доломитизации протекают при  $aCa/aMg > 0,7$ . Увеличение пористости может достигать 12 % от первоначальной пористости кальцита. Кольматация пор образующимся гипсом начинается при  $(rSO_4 - rCa) > 14$  мг-экв.



## х Альбитизация плагиоклазов

Оптимальные условия протекания – кислая среда и повышенные температуры

### • х Катионный обмен:

- $2Na^{+} + Ca_{\text{кол}} \longleftrightarrow Ca^{2+} + Na_{\text{кол}}$
- $Mg^{2+} + Ca_{\text{кол}} \longleftrightarrow Ca^{2+} + Mg_{\text{кол}}$
- Протекание на стадиях диагенеза (Гломар Челленджер); катагенеза (данные по Волго-Камскому артезианскому бассейну).

# Обратное направление

- Протекание реакций *катионного обмена в обратном направлении*. Возвращение в жидкую фазу поглощенного "морского" натрия. В солевой форме это:
  - $CaSO_4 + Na_{\text{кол}} \longrightarrow Na_2SO_4 + Ca_{\text{кол}}$
  - $Ca(HCO_3)_2 + Na_{\text{кол}} \longrightarrow Na_2SO_4 + Ca(HCO_3)_2$
- При этом, пока из породы не выщелочен весь гипс, протекает процесс
- $2NaHCO_3 + CaSO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + Ca(HCO_3)_2$ ,
- т.е. происходит стадийное накопление сначала сульфатных натриевых вод, а потом – гидрокарбонатных натриевых.



# Общая схема метаморфизации морской воды и продуктов ее упаривания

- В гидрогеохимических типах  
Курнакова-Валяшко:

**хлоридный ← сульфатный →  
карбонатный**

# **Геоисторически сложившееся геологическое тело**

- Урез воды Океана пространственно коррелируется с разделом, отделяющим кору океанического и переходного типов от коры континентального типа, что автоматически увязывает контуры океанской водной толщи с гравитационным полем, с изостатической картиной распределения силы тяжести на поверхности планеты, отражающей ее

- Этот факт свидетельствует о том, что океанская водная толща имеет не просто грандиозный объем  $H_2O$ , заполнивший природный бассейн под названием Мировой океан, а представляет *геоисторически сложившееся геологическое тело, залегающее среди других геологических тел Земли, подчиняясь общим геодинамическим законам, регулирующим его местоположение, объем и состав.*

- При этом оно соединяет в себе качества противоположного свойства. С одной стороны, то, о чем сказано выше – стабильность объема, состава и внутренней структуры. С другой – необычайная физическая мобильность и ответная реакционная агрессивность по отношению к окружающей среде, которые способствуют, как средства самозащиты, сохранению океанской водной толщи в рамках своих консервативно стабильных параметров.