

Факторы формирования химического состава природных вод

С.М.Судариков
Гидрогеохимия

- **Факторы** формирования химического состава – природная обстановка, которая способствует формированию хим. состава воды.
- Они поддерживают или угнетают **водную миграцию элементов и процессы**, являющихся механизмами, формирующими состав воды.
- Могут быть выделены **физико-географические, геологические, физико-химические, физические, биологические, искусственные факторы.**

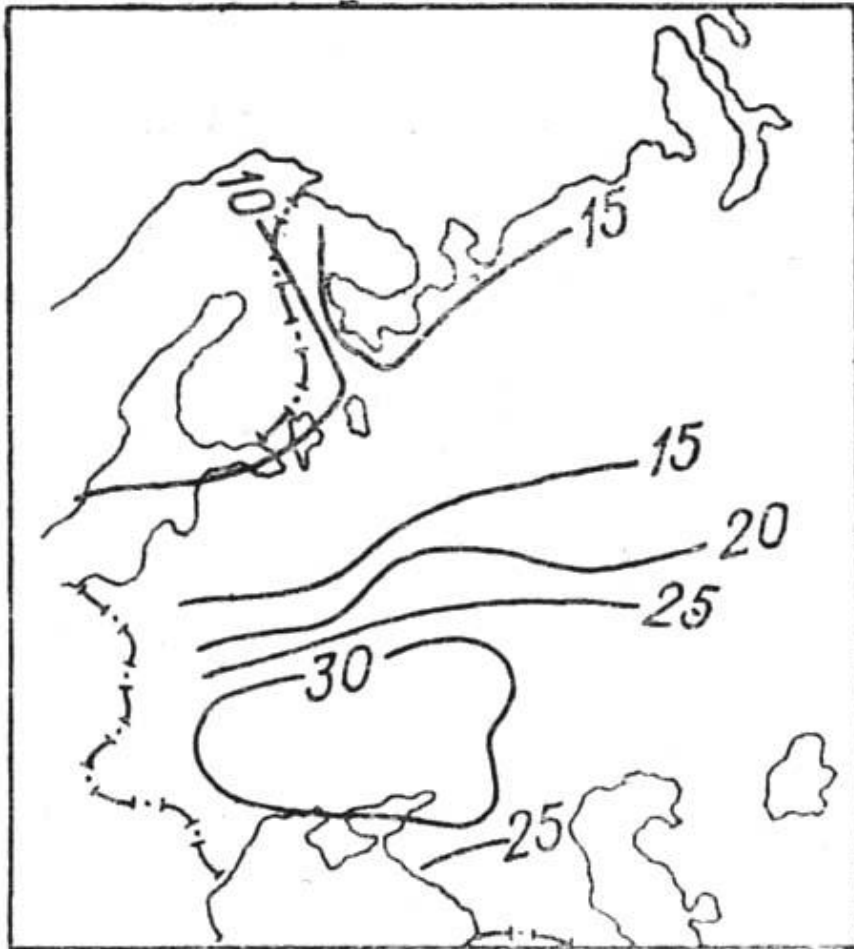
Физико-географические факторы

- Главным элементом физико-географических условий, влияющим на формирование химического состава природных вод, является **климат**.
- Солончаки и связанные с ними соленые воды и рассолы известны только в засушливых областях, воды с очень низкой минерализацией встречаются либо в горах, либо там, где тают ледники и снег, либо в прохладных областях с сильно порывающим климатом.

Климат

- *Атмосферные осадки*, выпадающие на поверхность Земли, регулируют запасы поверхностных и грунтовых вод.
- При значительном превышении количества выпадающих атмосферных осадков над испарением (область избыточного увлажнения) химический состав поверхностных и грунтовых вод определяется, прежде всего, составом атмосферных осадков и процессами растворения горных пород.

Средняя
минерализация
(мг/л)
атмосферных
осадков на
европейской
территории
России



Испарительное концентрирование

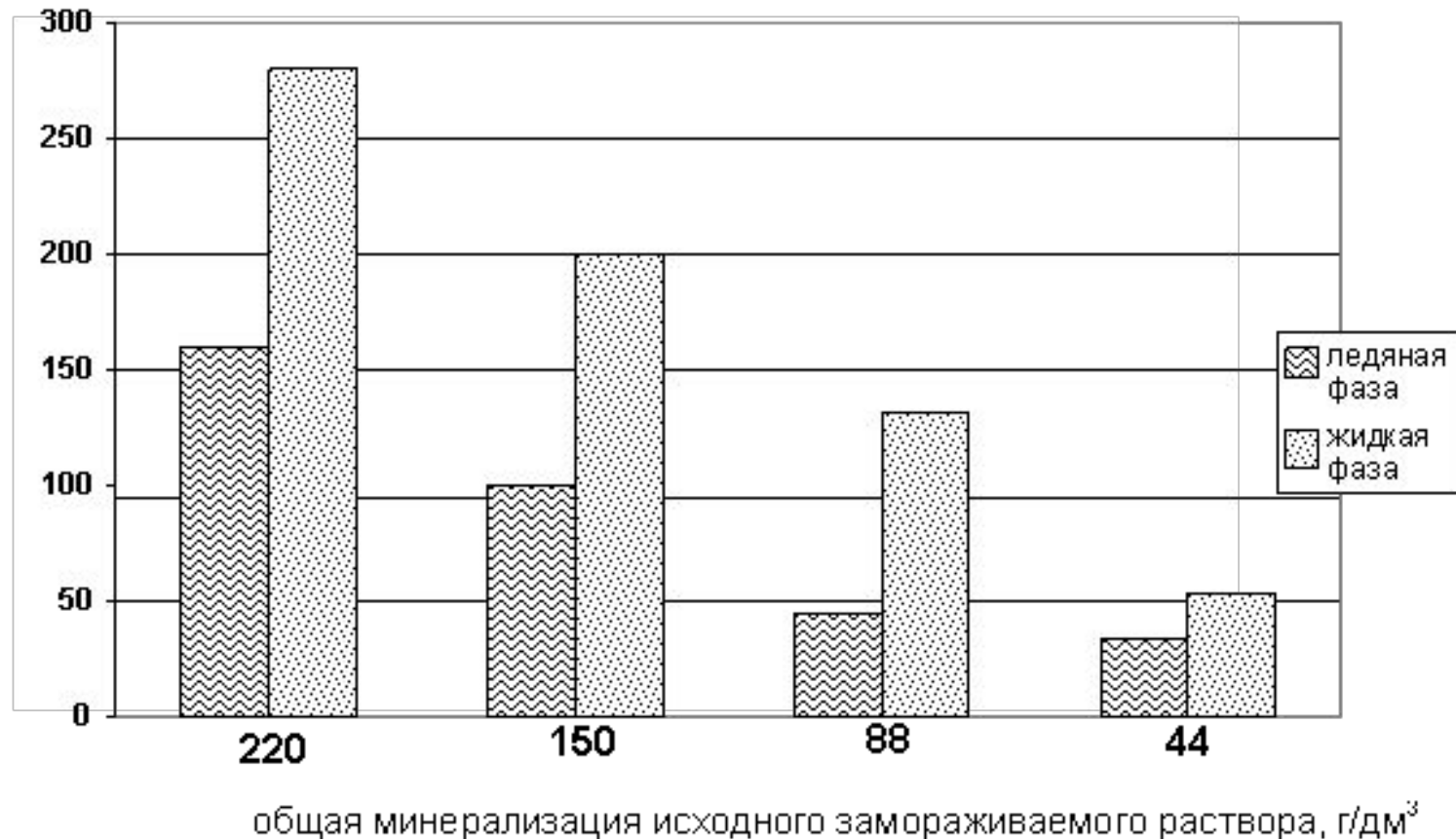
- Порядок выпадения солей:
- $CaCO_3 - CaSO_4 - Na_2SO_4 - Na_2CO_3 - NaCl - MgCl_2 - NaNO_3$
- При $r_{Ca} > r_{HCO_3}$ – гипсовое засоление
- При $r_{Ca} < r_{HCO_3}$ – содовое

Вымораживание природных вод

- Анализ результатов термодинамического моделирования процессов вымораживания
- До минерализации 100 г/дм^3 количество свободных ионов натрия не изменяется. При минерализации выше 100 г/дм^3 содержание свободных ионов натрия в обеих фазах уменьшается, но в жидкой фазе интенсивнее

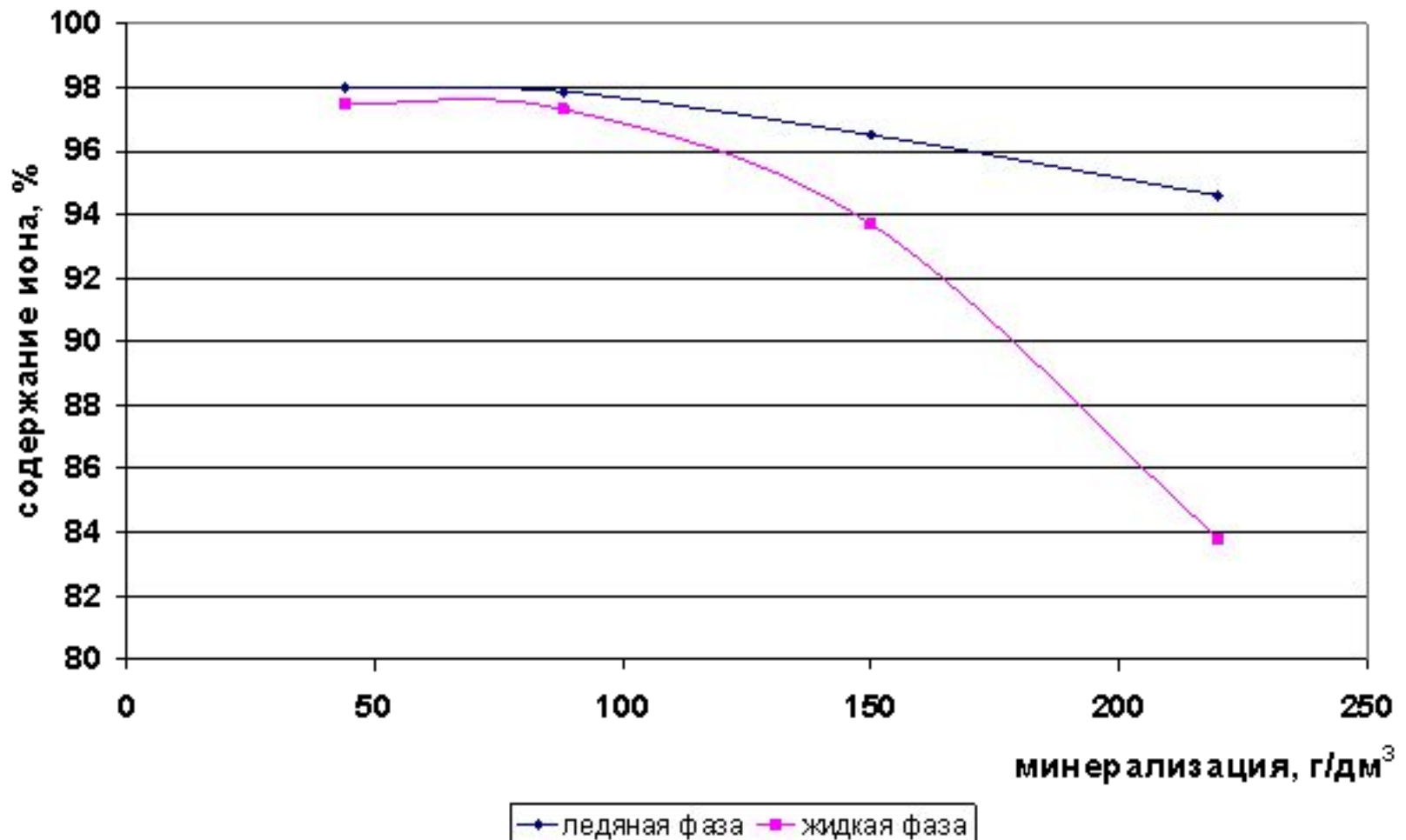
Содержание свободных ионов Na^+ при вымораживании

Минерализация ледяной и жидкой фазы, г/дм³



- Количество свободных ионов кальция и хлора до минерализации 100 г/дм^3 практически не меняется и равно 97%. При минерализациях свыше 100 г/дм^3 этих ионов в свободном состоянии в жидкой фазе становится меньше, чем в ледяной, из-за комплексообразования

Содержание свободных ионов Cl^- при вымораживании



- **ЭВТЕКТИКА** (от греч. eutektos - легко плавящийся), жидкая фаза (расплав), находящаяся в равновесии с двумя или более твердыми фазами.
- Температура кристаллизации эвтектики называется эвтектической точкой.
- Продукт кристаллизации жидкой эвтектики - твердая эвтектика, высокодисперсная смесь нескольких твердых фаз того же состава, что и у жидкой эвтектики.

- Эвтектика сульфата магния – минус 4.8°C , эвтектическая концентрация – 230 г/л.
- Наличие в многолетнемерзлых породах сульфатных магниевых рассолов с минерализацией 218г/л указывает на температуру горных пород – минус 4.5°C .
- При температуре многолетнемерзлых пород ниже эвтектики сульфата магния – минус 4.8°C – следует ожидать засоление льда кристаллогидратами MgSO_4 .

изменения анионного состава подземных вод при промерзании

- Последовательность изменения анионного состава подземных вод при промерзании в большинстве случаев можно выразить схемами $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cl}^-$, в зависимости от исходного химического состава подземных вод.

- По мере понижения температуры подземных вод, **раствор вымораживания** обогащается солями с **низкими эвтектиками** и, в первую очередь, **бромидными и хлоридными** солями, а соответствующие им катионы занимают ряд
- $K \square Na \square Mg \square Ca \square Li$.
- Из сказанного следует, что морская вода полностью не замерзает практически никогда, т.к. эвтектики таких солей как $LiCl$ и $CaBr$ составляют -67 и $-82^{\circ}C$ соответственно, а при понижении температуры рапы ниже эвтектики $CaCl_2$ ($-49 - -55^{\circ}C$), возможно образование рассолов этих солей.

Важным климатическим параметром являются *ветры*

- **На морских побережьях** в зависимости от направления и интенсивности ветра меняется химический состав атмосферных осадков, поверхностных и грунтовых вод.
- Ветры могут уносить на 100-1000 км морские соли, соляную пыль с солончаков и усыхающих соленых озер, вулканические дымы, дымы

- **В засушливых областях** ветер может изменять соотношение главных ионов в природных водах. При полном усыхании соляных озер на поверхности образуется соляная корка, обогащенная хлоридами и сульфатами Mg и сульфатами Na, которая разрушается и выносятся ветром.
- Оставшиеся в донных отложениях хлориды Na в дождливые годы растворяются, но озерная вода содержит уже меньше «горьких» солей. Похожие процессы протекают и на поверхности солончаков, очищая залегающие под ними воды от хлоридов Mg и сульфатов Mg и

Рельеф

- **Связь динамики и минерализации.**
- расчлененность \square интенсивность водообмена;
- чем рельеф пересеченней, тем интенсивней водообмен и меньше минерализация воды;
- чем выше абсолютные отметки местности, тем больше общая увлажненность и соответственно меньше минерализация воды

ПОЯСНОСТЬ И ЯРУСНОСТЬ

- Так формируется **высотная поясность**;
Пояса на разных высотах в горных районах отличаются по характеру осадков, температуры, таяния ледников, растительности
- Для горных стран (на примере Памира и Тянь-Шаня – В.С. Самарина) характерна уже **ярусность рельефа**.

роль микрорельефа в аридных областях

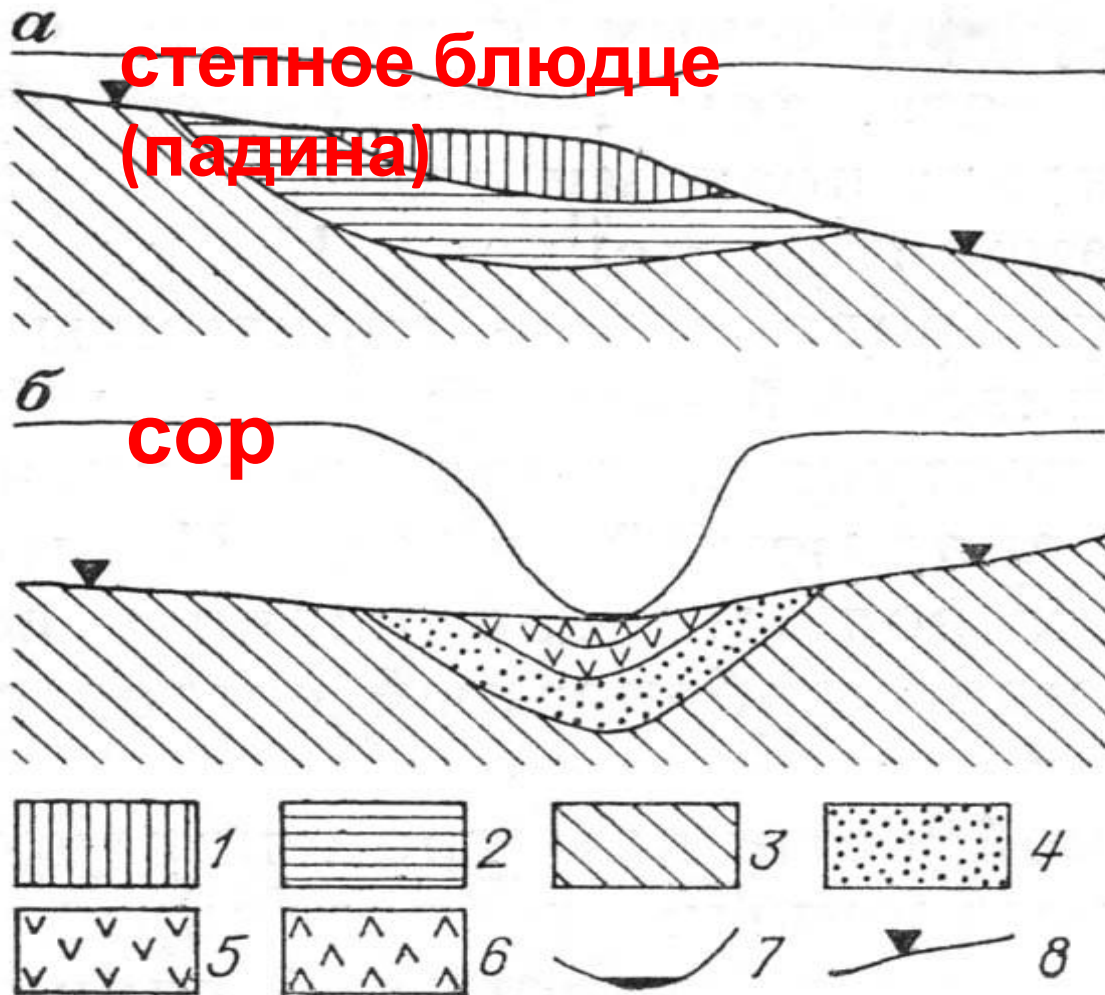
- В областях с аридным климатом на формирование химического состава природных вод решающее влияние оказывает испарение
- Отдельные формы рельефа, регулируют соотношение скопления влаги и ее испарения, формируют своеобразную контролируемую рельефом гидрохимическую зональность
- Особенно существенны отрицательные

Падины (степные блюдца)

- Представляют собой понижения размером до сотен квадратных метров и глубиной вреза до 1 м. На окружающей желто-бурой степи падины резко выделяются, так как покрыты ярко-зелеными влаголюбивыми травами.
- Грунты обычно выщелочены и отличаются повышенной песчаностью и трещиноватостью, хорошей водопроницаемостью
- Это приводит к формированию под ними пресных грунтовых вод, которые широко используются для водоснабжения.

ВОД

1–6 – минерализация, г/л; 1 – <1, 2 – 1–3, 3 – 3–10, 4 – 10–20, 5 – 20–50, 6 – >50; 7 – солончак; 8 – уровень гр.

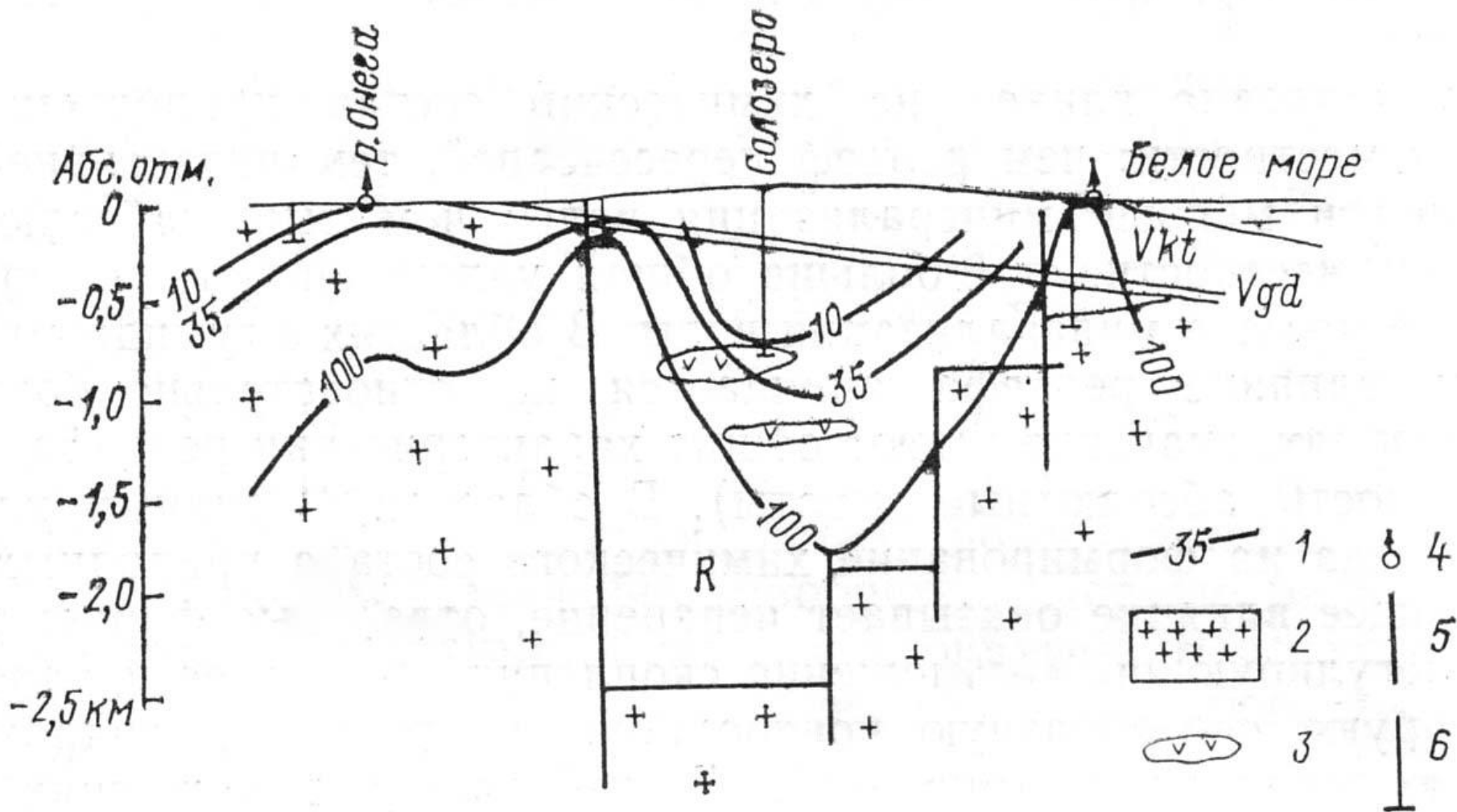


Гидрография

- Чем гуще речная сеть, тем интенсивней водообмен в верхних водоносных горизонтах; поэтому солей в грунтовых водах и питаемой ими реке становится меньше.
- Но глубоко врезанная речная сеть может вскрыть водоносные горизонты напорных вод с повышенной минерализацией – и ее роль может оказаться обратной: в реку начнет поступать вода повышенной минерализации.

- Так, в р. Шелонь, впадающей в оз. Ильмень, в результате разгрузки артезианских вод минерализация воды в межень может достигать 1 г/л, а гидрокарбонатный состав сменяться хлоридным.
- Роль речной сети как транспорта воды из увлажненных территорий (или в горах) в степи и пустыни, где эти реки становятся главным, источником пресной воды. Вблизи них формируются горизонты пресных грунтовых вод.
- Крупные реки, транспортирующие воду с хим. составом, не характерным для данной зоны (Нип. Волга, Сыр-Дарья, Аму-Дарья)

Геологические факторы **Тектоника**



Физико-химические факторы

Растворимость

Легкорастворимые (>2 г/л)

Соединение	Растворимость, г/л, при $t = 20^{\circ}\text{C}$
------------	--

NaCl	360
------	-----

KCl	340
-----	-----

Na_2SO_4	194
--------------------------	-----

CaCl_2	745
-----------------	-----

MgCl_2	545
-----------------	-----

Na_2CO_3	215
--------------------------	-----

Слаборастворимые (2—0,1 г/л)

CaSO_4 2,00

MgCO_3 0,27

ZnCO_3 0,20

SrSO_4 0,11

Труднорастворимые
(0,1—0,0001 г/л)

CaCO_3	$6,94 \cdot 10^{-3}$
SrCO_3	$5,91 \cdot 10^{-3}$
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$4,5 \cdot 10^{-4}$

Практически нерастворимые ($<:0,0001$ г/л)

- Сульфиды
- Силикаты
- Самородные металлы

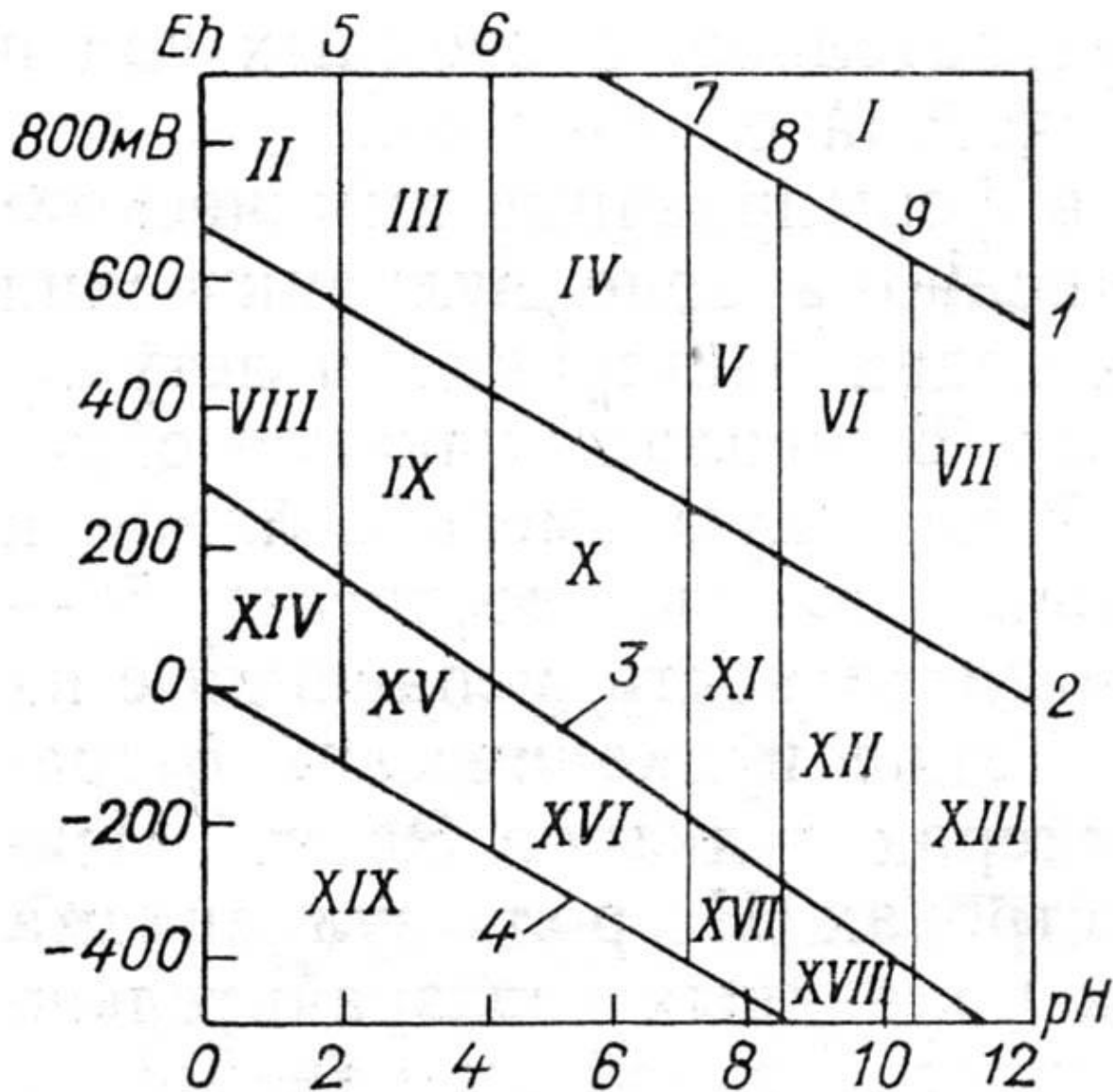
Растворимость мирабилита $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ в интервале температур от 0 до 30° возрастает от 45 до 300 г/кг, а при дальнейшем росте температуры, когда мирабилит переходит в тенардит Na_2SO_4 – падает.

Похожая ситуация и с минералами группы соды.
 $NaCl$: 0° – 263 г/кг; 100° – 282 г/кг;

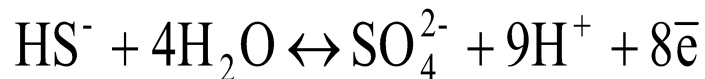
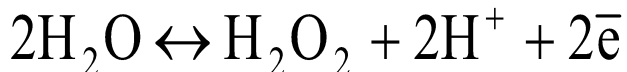
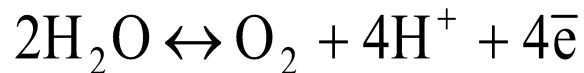
хлориды кальция и магния – повышение на 20-30%

Классификация природных вод по кислотно-щелочно и окислительно-восстановительно обстановке

1–9 – линии, соответствующие главным окислительно-восстановительным и щелочно-кислотным реакциям; I–XIX – классы по окислительно-восстановительной и щелочно-кислотной обстановке

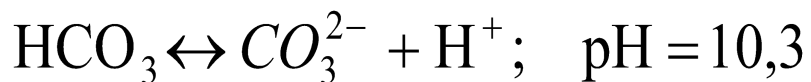
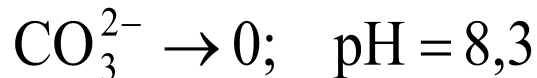
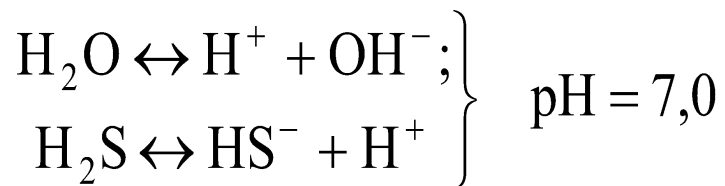
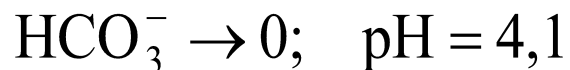
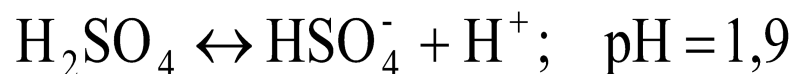


Наклонные линии на этой диаграмме соответствуют следующим окислит.-восстановительным реакциям



- 1) граница устойчивости воды, выше и правее которой вода окисляется до кислорода
- 2) граница, выше и правее которой возможно окисление воды до перекиси водорода
- 3) граница, выше и правее которой сероводород окисляется до серной кислоты
- 4) граница устойчивости воды, ниже и левее которой

Вертикальные линии диаграммы определяются константами диссоциации главных природных кислот:



- 5) равенство концентраций серной кислоты и первой степени ее диссоциации
- 6) левее исчезает гидрокарбонат-ион
- 7) равенство концентрации иона водорода и гидроксил-иона, а также сероводорода и гидросульфид-иона
- 8) левее исчезает карбонат-ион
- 9) равенство концентраций гидрокарбонат- и карбонат-ионов

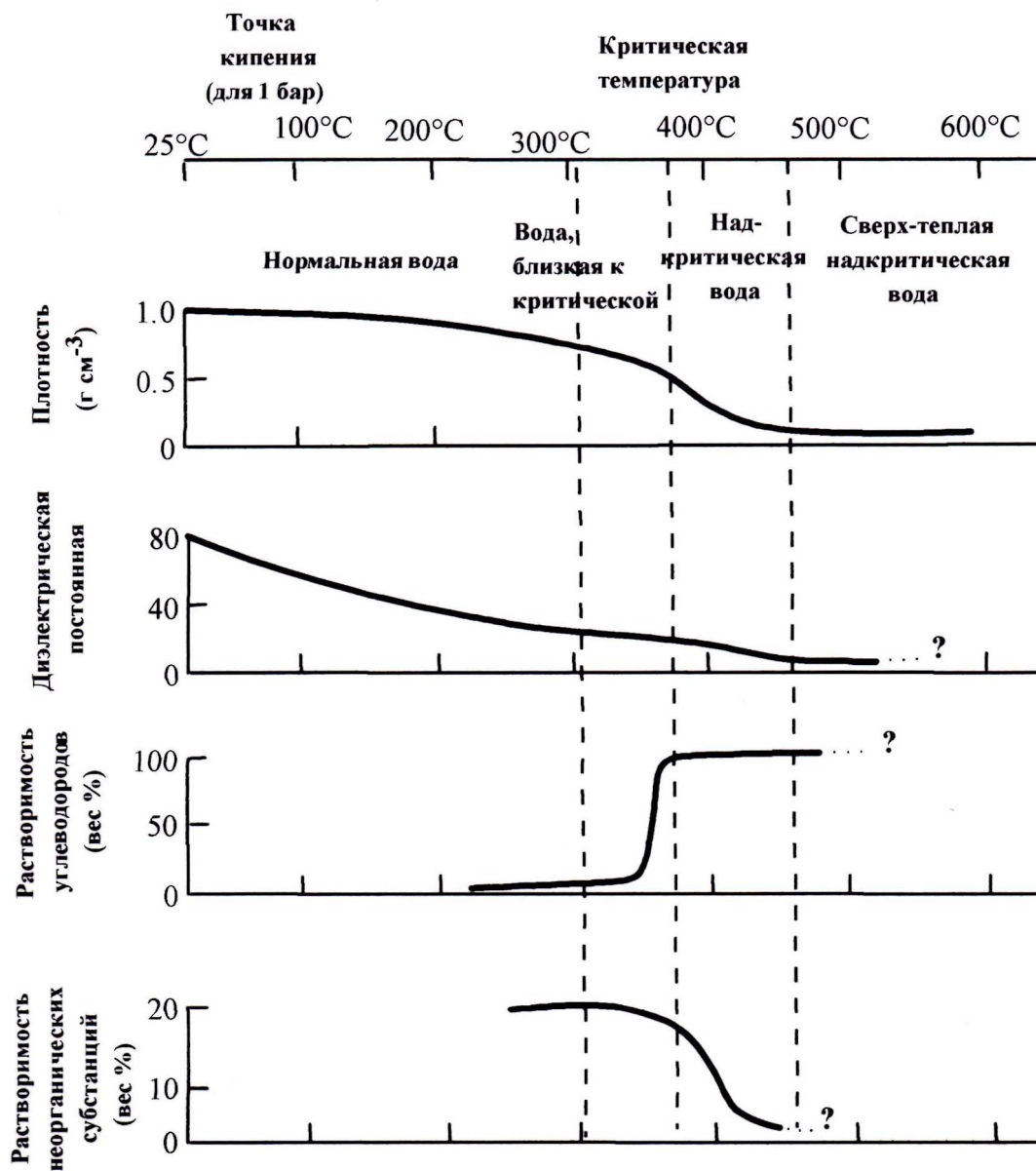
В соответствии с этими границами обстановку в полях II–VII можно назвать окислительной;
VIII–XIII – нейтральной;
XIV–XVIII – восстановительной.
Воды в полях II, VIII, XIV – ультракислые;
III, IX, XV – кислые;
IV, X, XVI – слабокислые;
V, XI, XVII – слабощелочные; VI, XII, XVIII – щелочные;
VII, XIII – ультращелочные;
I, XIX – вода неустойчива

Температура.

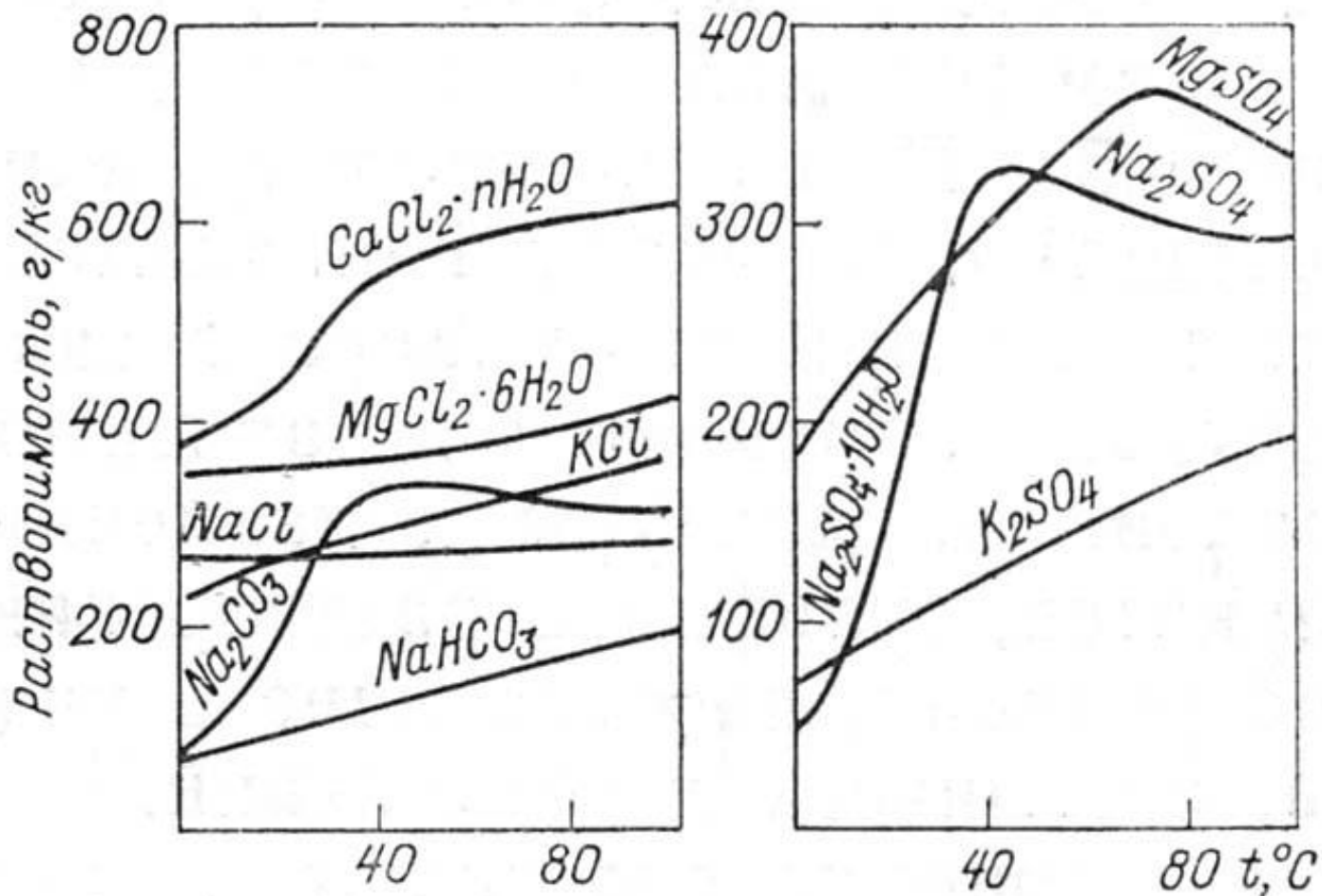
- а) Влияние на растворимость минералов
- б) Влияние на свойства глинистых водоупоров
- в) Влияние на процессы гидратации-дегидратации

- С повышением температуры изменяется растворяющая способность воды. При этом растворимость одних компонентов может возрасти, других падать. Особенно резко меняется способность воды к растворению вблизи критической области.

Свойства воды как функции температуры при давлении от 200 до 300 бар



- С ростом температуры увеличивается диссоциация воды, так как этот процесс эндотермичен.
- В результате повышения температуры и давления меняется не только химический состав воды, но и её реакционная способность.
- В условиях повышенных температур подвергаются гидролизу обычно устойчивые силикаты и алюмосиликаты.
- При 100°C нейтральная величина pH 6,1.

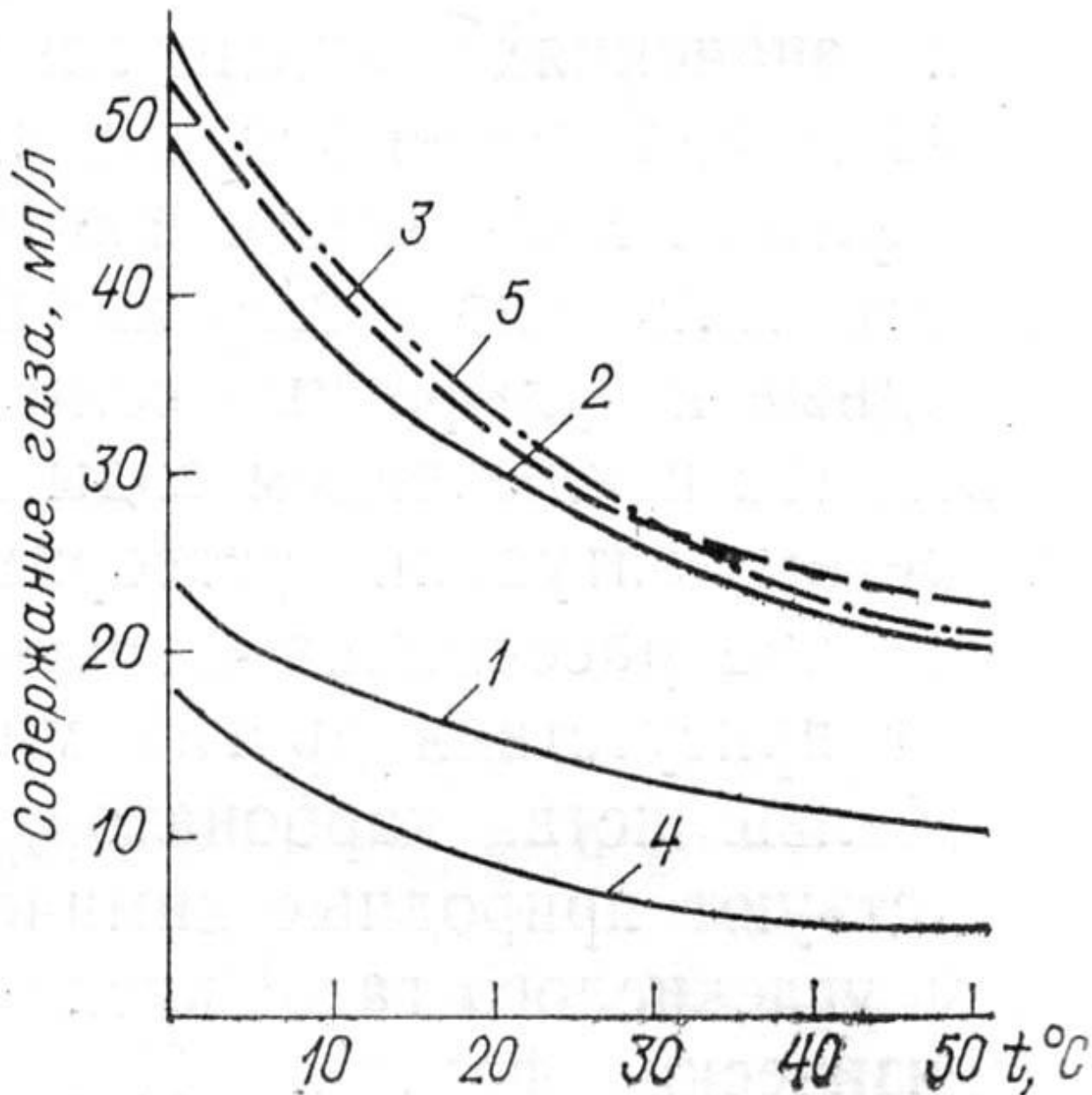


**Зависимость растворимости
некоторых солей от температуры**

- Растворимость солей Na, в общем, растёт с увеличением температуры, Ca – падает (кроме CaCl_2). Растворимость MgCO_3 , даже при насыщении CO_2 , с увеличением температуры от 13 до 100 °C падает с 28,4 до 0.0 г/л. Аналогично изменяется и растворимость карбонатов кальция.
- Растворимость CO_2 с ростом температуры заметно уменьшается. Растворимость SiO_2 в определённых условиях пропорциональна росту температуры. Увеличивается также с повышением температуры растворимость многих соединений As и B.

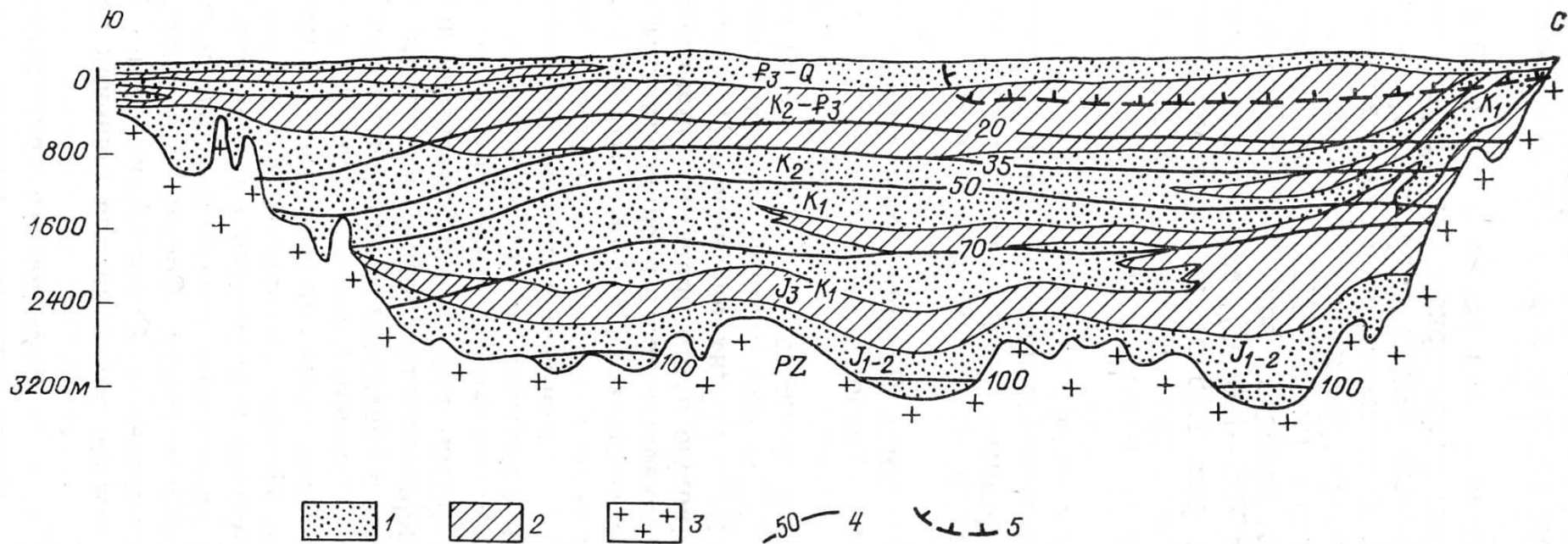
**Зависимость
растворимости
некоторых газов
от температуры
(при
парциальном
давлении 0,1 Мпа)**

- 1 – азот;
- 2 – кислород;
- 3 – аргон;
- 4 – углекислый
газ, 10^2 ;
- 5 – метан



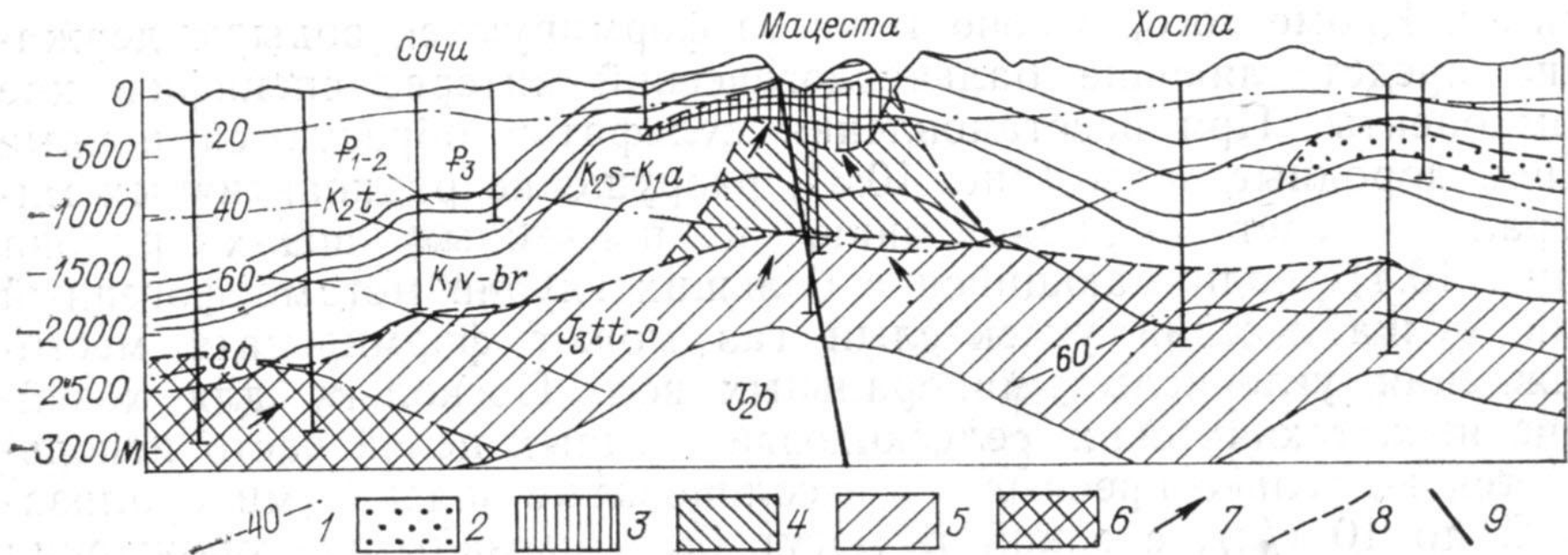
Температурная зональность Западно-Сибирского артезианского бассейна

1 – водоносные горизонты и комплексы; 2 – региональные водоупоры; 3 – фундамент артезианского бассейна; 4 – изолинии температур подземных вод, °С; 5 – подошва ММП



Гидрогеологический профиль Сочинского месторождения сероводородных вод

1 – изотермы, °С; 2 – йодо-бромные; 3–6 – сероводородные воды с содержанием H_2S+HS^- (мг/л) и минерализацией (г/л) соответственно: 3 – 50–100 и 4–6, 4 – 100–250 и 15–20, 5 – 400–450 и 15–35, 6 – 350–450 и 39–41; 7 – предполагаемые направления миграции сероводородных вод к очагам разгрузки; 8 – границы гидрогеохимических подтипов минеральных вод; 9 – тектонические нарушения



Геотермальные проявления Италии, р-н г. Сиена

Образование гейзеритов. SiO_2 > 90-95 %



Термальные источники на о. Сан-Мигель



Гидротермальный источник



Карбонатные отложения вулканического происхождения



Воронка смерти



Бассейн термальных вод. Сиена.

