

Гидрогеохимия

Лекция «Химический состав подземных вод»

Химический состав подземных вод – это совокупность содержащихся растворенных минеральных и органических соединений за исключением тех, из которых состоит живое вещество.

Основой химического состава всего многообразия природных вод Земли (дождевых, речных, морских, океанических, подземных) является весьма ограниченный набор ионов. Различия же, свойственные химическому составу вод Земли, определяются множеством сочетаний этих ионов и их абсолютным (масса) и относительным (%) содержанием.

Одно- и многоатомные ионы, входящие в этот набор, образованы преимущественно высококларковыми элементами, природные соединения которых в литосфере обладают наибольшей растворимостью. Это анионы: Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} ; катионы: Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ . Также кремнекислота H_4SiO_4 , которая присутствует в подземных водах преимущественно в молекулярной форме.

Перечисленные ионы, являющиеся типичными для большинства природных, в том числе подземных, вод и, как правило, преобладающие в их составе, называют макрокомпонентами. Эти ионы составляют основу унифицированного стандартного комплекса анализов подземных вод. Их определение наряду с некоторыми показателями качества и физико-химического состояния воды является обязательным при любых гидрогеологических исследованиях.

В меньших количествах (обычно первые мг/дм^3) присутствуют в химическом составе воды, и редко преобладают такие ионы, как NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , NO_2^- , NO_3^- , H_3PO_4^- (иногда Br , I , F , Sr , Al), – их называют мезокомпонентами. К микрокомпонентам относят ионы, присутствующие в водах в микроколичествах – обычно до сотен мкг/дм^3 : Pb , Zn , Si , As , Sb , Sn , Ag , Mo , Co , Ba , радиоактивных (Ra , U , Rn , Th), а также Be , Se , Rb , Ni , Cs , Li , Mn , V и др.

Относительная условность приведенных понятий макро-, мезо- и микрокомпоненты очевидна.

Интегральными характеристиками общего количества вещества в подземных водах являются расчетные величины: минерализация (синонимы: общая или суммарная минерализация, степень минерализации) и сумма ионов, а также определяемый экспериментально сухой остаток.

Минерализация (г/дм^3 , мг/дм^3 , г/кг , мг/кг) – суммарная масса растворенных твердых минеральных веществ в единице объема или массы воды – вычисляется суммированием весовых количеств всех веществ, определенных при химическом анализе. Непосредственно ориентировочную величину минерализации можно определить по степени электропроводности раствора с помощью специальных приборов (солемеров). Термин “минерализация” может употребляться и в более общем смысле с количественным выражением через одну из указанных ниже величин.

Сумма ионов – в тех же величинах, но чаще в мольном (эквивалентном) выражении – вычисляется суммированием ммоль/дм^3 (мг-экв/л) веществ, определенных при химическом анализе.

Сухой остаток – масса нелетучих (при 110 или 180°C) минеральных и органических соединений, отнесенная к единице объема или (для рассолов) массы воды – определяется взвешиванием осадка, полученного при выпаривании определенного объема воды и последующем высушивании. Величина сухого остатка используется для контроля химиче-

ских анализов. Она может быть не равна величине минерализации за счет потерь при прокаливании летучих компонентов, образующихся при разложении HCO_3^- , а также органических соединений. Многие нормативы на общее содержание растворенных в воде веществ ориентированы на величину сухого остатка. Поэтому при отсутствии экспериментальных данных определяют так называемый вычисленный сухой остаток, вычитая из величины минерализации половину содержания HCO_3^- поскольку в соответствии со стехиометрией реакции разложения HCO_3^- при прокаливании ($2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}\uparrow$) отношение $\text{CO}_3^{2-} : 2\text{HCO}_3^- = 60 : 122 = 0,49$.

Минерализация подземных вод изменяется в широких пределах – от первых единиц и десятков мг/дм^3 в грунтовых водах кристаллических пород в гумидной зоне до сотен г/дм^3 в рассолах. Как правило, наименьшую минерализацию имеют воды, содержащие самые слаборастворимые соединения – силикаты, карбонаты. Приращение минерализации подземных вод происходит за счет появления в их составе все более и более растворимых соединений (сульфатов, хлоридов), поэтому в определенных интервалах минерализации преобладают различные ионы: H_4SiO_4 и Na^+ от 0,01 до 0,05 г/дм^3 , HCO_3^- (CO_3^{2-}) и Ca^{2+} от 0,05 до 0,6 г/дм^3 , SO_4^{2-} и Na^+ (Ca^{2+}) от 0,6 до 3,3 г/дм^3 , Cl^- и Na^+ (Ca^{2+}) выше 3,3 г/дм^3 . Относительное содержание анионов и катионов в подземных водах различной минерализации показано на рис. 1.

Существует ряд классификаций подземных вод по величине минерализации (О.А. Алекин, В.И. Вернадский, М.С. Гуревич, И.К. Зайцев, Е.В. Пиннекер, Н.И. Толстихин, А.В. Щербаков и др.). В соответствии с ГОСТ 27065-86 природные воды по минерализации делятся на следующие группы (г/кг): пресные до 1, солоноватые 1–25, соленые 25–50, рассолы более 50.

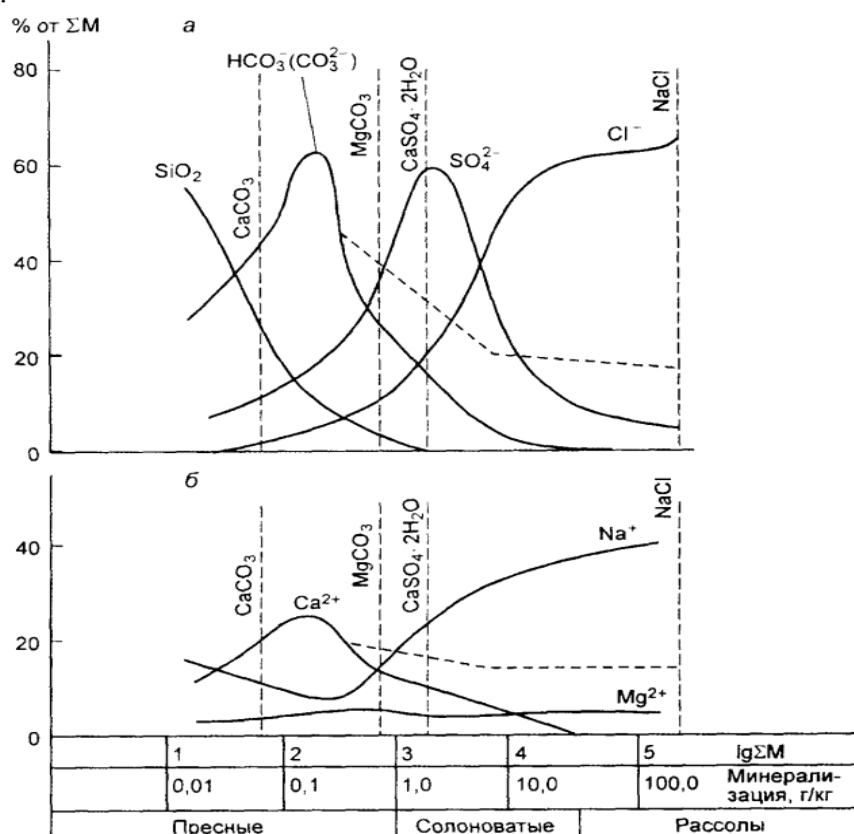


Рис. 1. Относительное содержание анионов (а) и катионов (б) в подземных водах различной минерализации (до М.Г. Валяшко, 1962).

Пунктир – растворимость солей в дистиллированной воде

В свою очередь в категории пресных могут быть выделены (г/кг), например, по А.В. Щербакову, ультрапресные (менее 0,2), умеренно пресные (0,2–0,5) и пресные (0,5–

1), а в категории рассолов, по Е.В. Пиннекеру, слабые (35–150), крепкие (150–320), весьма крепкие (320–500) и предельно насыщенные (более 500). Существуют и другие градации. Максимальной минерализацией, известной для подземных вод (до 640 г/дм³), обладают рассолы Ангаро-Ленского артезианского бассейна.

Лекция «Кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные состояния подземных вод»

Водородный показатель (рН) дает представление об общем щелочно-кислотном состоянии воды и, как и минерализация, является одной из ее важнейших интегральных характеристик. Несмотря на то что вода диссоциирует чрезвычайно слабо (из 55,56 моль, содержащихся в 1 дм³, диссоциирует всего лишь 10⁻⁷), значение этого явления для химии природных вод трудно переоценить. От щелочно-кислотного состояния воды зависят многие гидрохимические процессы: осаждение и растворение, миграционная способность, характер микрофлоры и др. Водородный показатель (рН) представляет собой десятичный логарифм концентрации (или активности) водородных ионов, взятых с обратным знаком:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+].$$

Поскольку константа диссоциации воды при температуре 22°C составляет:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16},$$

то произведение активностей продуктов диссоциации, так называемое ионное произведение воды $K_w = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 1,008 \cdot 10^{-14}$.

При равенстве концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов реакция среды должна быть нейтральной. Для температуры $t = 25^\circ\text{C}$ это возможно при концентрации $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1,008 \cdot 10^{-14} \cdot 10^{-7}$ моль/дм³, для нейтральной среды рН=7,0. При большей концентрации ионов водорода, т.е. при рН < 7 (например, 10⁻⁵, рН=5), вода будет иметь кислую реакцию и соответственно при меньшей – щелочную.

Величины рН подземных вод изменяются в широком диапазоне: от менее 0 до 2–3,5 в ультракислых водах областей современного вулканизма, до 9–12,5 в некоторых водах, связанных с ультраосновными породами, в содовых и сероводородсодержащих рассолах. Обычные величины рН составляют: для грунтовых вод 6,4–7,5, для артезианских 7,3–8,5.

Для вод зоны гипергенеза Л.С. Шварцев выделяет четыре градации по щелочно-кислотным свойствам: сильнокислые рН < 3,0, кислые и слабокислые рН 3,0–6,5, нейтральные и слабощелочные рН 6,5–8,5, сильнощелочные рН > 8,5. В зависимости от температуры и степени минерализации границы градаций могут сдвигаться. У питьевой воды рН должно находиться в пределах 6,0–9,0. В полевых условиях величины рН определяются рН- и колориметрическими методами, в стационарных – с помощью потенциометров.

Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) – Еh воды характеризует соотношение окисленных и восстановленных форм всех содержащихся в ней элементов переменной валентности и так же, как и две предыдущие, является важнейшей интегральной характеристикой состава воды. Из таких элементов для химического состава подземных вод наибольшее значение имеют: сера (-2, +2, +4, +6), железо (+2, +3), азот (-3, +3, +5), марганец (+2, +3, +4), фосфор (+3, +5) и др.

Поскольку экспериментальное определение абсолютных величин потенциалов систем конкретных элементов связано с определенными сложностями, количественная оценка ОВП в каждом конкретном случае проводится относительно нормального (стандартного) потенциала. Последний представляет собой разность между потенциалами данной и стандартной (водородной системы) реакций. Величины его приводятся в справочниках. Таким образом, ОВП всегда величина относительная.

Величины ОВП систем элементов, замеренные в стандартных условиях и превышающие значение нормального потенциала, считаются положительными, меньшие – отрицательными. Это не означает, что в системах с положительными значениями ОВП происходит

только окисление, а с отрицательными – только восстановление. Каждая из них может оказаться как окислительной, так и восстановительной в зависимости от того, по отношению к какой системе ее рассматривать.

Основными потенциалзадающими системами подземных вод являются системы кислорода, серы и в меньшей степени железа, азота, органических веществ. Система кислорода задает положительные значения Eh от 0 до 0,45–0,7 В при содержании кислорода $n \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Системой серы, участвующей в анаэробных биохимических процессах, чаще задаются отрицательные (до -0,4 В) значения ОВП. Наличие сероводорода является признаком восстановительной обстановки. Система железа выдвигается на первый план при отсутствии первых двух, обычно в богатых органикой гумусового типа грунтовых водах, питающихся болотными. Критериями бессероводородной восстановительной обстановки являются отсутствие кислорода и наличие двухвалентного железа (сизо-зеленая окраска породы на участке выхода источника), окислительной – свободный кислород (бурая окраска, обусловленная гидроксидами железа).

Значения ОВП подземных вод изменяются в широком диапазоне (от -0,5 до +0,7 В). Поверхностные и грунтовые воды характеризуются величинами Eh от +0,15 до +0,7 В, подземные воды глубоких частей артезианских бассейнов – от 0 до -0,5 В. Низкие величины наблюдаются в водах нефтяных месторождений, минимальные (от -0,6 до -0,7 В) – в сильнощелочных рассолах в гипсах, максимальные (до +0,86 В при $pH < 2$) обнаружены в рудничных водах при активной деятельности железобактерий [10]. На рис. 2 показано положение различных типов природных вод в координатах $pH - Eh$.

Величины ОВП обычно уменьшаются с глубиной, но в некоторых условиях (участки разгрузки подземных вод, болота) отрицательные величины ОВП наблюдаются и на дневной поверхности.

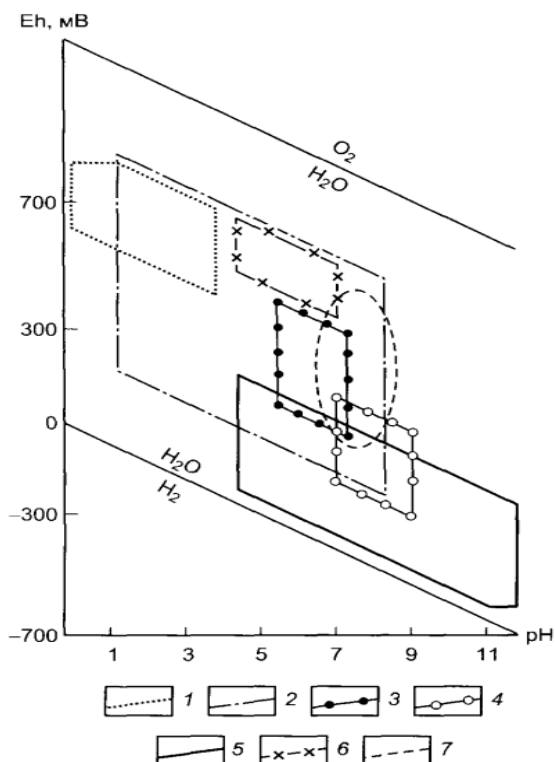


Рис. 2. Положение различных типов подземных вод.

Подземные воды: 1 – кислые термальные районов современного магматизма; 2 – грунтовые, в том числе воды зон окисления ($pH < 4$) и цементации ($pH > 6$) сульфидных месторождений; 3 – углекислые, 4 – азотные термальные); 5 – рассолы артезианских бассейнов платформ, краевых прогибов и межгорных впадин, в том числе связанные с галогенными формациями. Атмосферные воды: 6 – дождевые. Поверхностные воды: 7 – морские и океанические

Важнейшее значение и наибольшую информативность в гидрогеохимии имеет совместная интерпретация данных по щелочно-кислотным и окислительно-восстановительным свойствам подземных вод. Большое распространение получили так называемые Eh—pH диаграммы, позволяющие получить наглядную картину возможных равновесий и миграционных форм в системах элементов переменной валентности.

Контрольные вопросы: Дайте понятие о кислотно-щелочном показателе. Дайте общую характеристику окислительно-восстановительному потенциалу. Причины и пределы изменения показателя кислотно-щелочных свойств. Пределы изменений окислительно-восстановительного потенциала подземных вод. Главные критерии окислительной и восстановительной обстановок.

Лабораторные работы № 1

«Классификация подземных вод по химическому составу»

Цель работы: получить определенные навыки по обработке и систематизации данных о химическом составе воды; научиться классифицировать воду по величине общей жесткости, минерализации; записывать результаты анализа в виде формулы Курлова и давать название воде; освоить способы графического изображения химического анализа.

Задание:

1. Вычислить минерализацию воды, оценить степень минерализации.
2. Определить виды жесткости. Классифицировать воду по величине общей жесткости.
3. Дать классификацию подземных вод по О. А. Алекину.
4. Выразить химический состав воды формулой М.Г.Курлова, назвать тип воды.
5. С помощью прямоугольной (или круговой) диаграммы изобразить химический состав воды.

Варианты № 1 и № 9. Выражение результатов химического анализа воды для скважины 24.

Ион	мг/дм ³	мг-экв/дм ³	%-экв
Ca ²⁺	95,3	4,75	44,86
Mg ²⁺	42,4	3,48	32,86
K ⁺	15,5	0,40	3,78
Na ⁺	45,1	1,96	18,5
Сумма катионов	198,3	10,59	100,0
SO ₄ ²⁻	18,9	0,39	3,68
Cl ⁻	3,2	0,09	0,84
HCO ₃ ⁻	617,0	10,11	95,48
Сумма анионов	639,1	10,59	100,00
pH=7,2			

Варианты № 2 и № 8. Выражение результатов химического анализа воды для скважины 4.

Ионы	мг/дм ³	мг экв./дм ³	%-экв.
Катионы:			
Na ⁺	250	10,75	44,5
Mg ²⁺	48	3,95	16,3
Ca ²⁺	190	9,48	39,2
Сумма катионов	488	24,18	100 %
Анионы:			
Cl ⁻	510	14,38	59,5
SO ₄ ²⁻	385	8,01	33
HCO ₃ ⁻	109	1,79	7,5
Сумма анионов	1004	24,18	100 %
pH=7,5			

Варианты № 3 и № 7. Выражение результатов химического анализа воды для скважины 28.

Катионы	Содержание			Анионы	Содержание		
	мг/л	мг-экв/л	%-экв/л		мг/л	мг-экв/л	%-экв/л
Na ⁺	78	3,39	34	Cl ⁻	125	3,53	36
K ⁺	9	0,23	2	SO ₄ ²⁻	83	1,73	17
Ca ²⁺	89	4,44	44	NO ₃ ⁻	5	0,08	1
Mg ²⁺	24	1,97	20	HCO ₃ ⁻	282	4,62	46
Итого	200	10,03	100	Итого	495	9,96	100
pH=7,8							

Варианты № 4 и № 6. Выражение результатов химического анализа воды для скважины 8Н.

Анионы	Содержание			Катионы	Содержание		
	мг/л	мг-экв/л	%		мг/л	мг-экв/л	%
Cl ⁻	124,5	3,51	36	Ca ²⁺	88,6	4,42	45
SO ₄ ²⁻	83,0	1,73	17	Mg ²⁺	24,4	2,01	21
HCO ₃ ⁻	276,3	4,52	47	Na ⁺	76,6	3,93	34
pH=7,6							

Варианты № 5 и № 10. Выражение результатов химического анализа воды для скважины 10Н.

Ион	мг/дм ³	мг-экв/дм ³	%-экв
Ca ²⁺	95,3	4,75	44,86
Mg ²⁺	42,4	3,48	32,86
K ⁺	15,5	0,40	3,78
Na ⁺	45,1	1,96	18,5
Сумма катионов	198,3	10,59	100,0
SO ₄ ²⁻	18,9	0,39	3,68
Cl ⁻	3,2	0,09	0,84
HCO ₃ ³⁻	617,0	10,11	95,48
Сумма анионов	639,1	10,59	100,00
pH=7,8			

Вопросы для самоконтроля: 1) Что такое макрокомпоненты? 2) В чём заключается принцип классификации природных вод по О. А. Алекину? 3) Что такое pH, сухой остаток, минерализация воды? 4) Как записывается и читается формула Курлова? 5) Напишите основные графические методы систематизации химических анализов подземных вод.

Лабораторные работы № 2

«Обработка результатов химических анализов подземных вод»

Ц е л ь р а б о т ы : научиться пересчитывать результаты анализа в эквивалентную и процент-эквивалентную формы; научиться записывать анализа в виде формулы Курлова и давать название воде; научиться классифицировать воду по минерализации, активной реакции.

П о р я д о к в ы п о л н е н и я р а б о т ы :

1. Данные для обработки результатов химического анализа приведены в таблице. Вычислить эквивалентное содержание в миллимолях по эквивалентной массе и валентности

$$\text{экв., ммоль} = \frac{\text{мг/л}}{\text{экв. мссса}} = \frac{\text{мг/л} \cdot \text{валентность}}{\text{атомная или молекулярная масса}}$$

2. Вычислить эквивалентное содержание каждого иона в процентах по формуле

$$A_i (\text{или } K_i) = \frac{100 \cdot A_i (\text{или } K_i)}{\sum_{i=1}^n A_i (\text{или } \sum_{i=1}^n K_i)},$$

3. Определить все виды жесткости. Классифицировать воду по величине общей жесткости.
4. Вычислить минерализацию воды, оценить степень минерализации.
5. Оценить воду по рН.
6. Выразить химический состав воды формулой М.Г.Курлова, назвать тип воды.

Таблица.

Данные химического анализа грунтовых вод

Варианты	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	рН
	мг/л (мг/дм ³)						
1	434	77	137	687	48	702	7,2
2	55	7	59	50	4	269	7,0
3	104	13	28	196	38	37	5,0
4	159	43	180	114	50	928	6,6
5	175	27	128	150	310	338	6,2
6	41	21	52	112	97	55	7,4
7	53	9	113	49	205	185	6,2
8	90	59	140	140	310	329	6,7
9	342	82	150	663	50	561	7,4
10	250	48	190	510	385	109	6,9
11	383	16	20	373	88	396	6,1
12	228	89	25	357	245	199	6,7
13	55	18	118	112	78	303	5,7
14	250	48	190	510	385	109	6,9
15	65	8	22	23	130	71	6,6
16	85	67	234	124	97	941	6,7

Контрольные вопросы: Формы выражения анализа воды? Как пересчитать данные анализа в эквивалентную форму? Виды жесткости воды? Как классифицируются воды по величине общей жесткости?

Отчёт по лабораторной работе оформлять в соответствии с требованиями: МИ 01-02-2018 Общие требования к построению и оформлению учебной текстовой документации.

Отчёт по лабораторной работе и конспект лекций отправить на проверку: lyudmila-vasyuti@mail.ru

Доцент кафедры ПГ и ТГР, канд. геол.-мин. наук
Васютин Людмила Александровна