

Глава 3

Процессы формирования химического состава подземных вод

При изучении условий формирования химического состава подземных вод следует различать конкретные виды взаимодействия компонентов вещественного состава системы (процессы) и причины (силы, поля, явления и др.), их вызывающие, – так называемые факторы. Химический состав подземных вод формируется в результате разнообразных процессов, которые в свою очередь обуславливаются рядом факторов.

Гидрогеохимический процесс – это определенный вид физико-химического взаимодействия компонентов вещественного состава подземных вод между собой и с окружающей средой, результатом которого является изменение их химического состава.

Фактор формирования химического состава подземных вод – это естественная или искусственная причина, определяющая возникновение, существование или изменение тех или иных гидрогеохимических процессов в данной гидрогеологической системе.

Число факторов, определяющих химический состав подземных вод, чрезвычайно велико. Это свойства воды в различных фазовых состояниях, температура, давление, радиоактивность, климат (осадки и испарение), рельеф, условия дренирования, минералогический состав пород, фильтрационные свойства пород и др.

Основные процессы, формирующие состав природных вод – это растворение и выщелачивание, кристаллизация (осаждение), гидролиз, сорбция и десорбция, комплексообразование,

Комплекс основных факторов и процессов, характерных для рассматриваемой гидрогеологической системы, принято называть *условиями формирования* химического состава подземных вод.

3.1 Закономерности процессов растворения

3.1.1 Растворение и выщелачивание

Растворение в гидрогеохимии – это процесс перевода в подземные воды из окружающей среды (горных пород) любого вещества (минерального, органического, газов). *Растворение* предполагает полное разрушение кристаллической структуры твердой фазы. Например, при определенных условиях могут быть полностью растворены горные породы, состоящие из простых солей: $NaCl$, $CaCO_3$, $CaSO_4$. *Выщелачивание* – избирательное растворение и вынос наиболее растворимого компонента породы, без нарушения кристаллической структуры. Так из известняков могут выщелачиваться включения гипса.

Растворение и выщелачивание происходят в том случае, когда химический потенциал компонента в твердой фазе выше, чем потенциал этого компонента в жидкой фазе. Таким образом, движущей силой процессов растворения является разность между концентрацией растворяющегося компонента у поверхности твердой фазы и его концентрацией в массе раствора. Равновесие при растворении наступает, когда химический потенциал растворенного вещества становится равным величине его химического потенциала в твердой фазе. При этом образуется *насыщенный раствор*, т.е. раствор, находящийся в равновесии с растворяющимся веществом.

Растворимость вещества называется достигаемая при этом равновесии его предельная концентрация в растворе. Величина растворимости компонента определяется его физическими и химическими свойствами, практически недоступна для получения расчетным путем и выясняется экспериментально.

Химический состав подземных вод определяется величиной растворимости основных породообразующих минералов и их распространенностью в земной коре. Хлориды, сульфаты, карбонаты (особенно гидрокарбонаты) наиболее распространенных в земной коре катионогенных элементов (*Na, Ca, K, Mg*) принадлежат к числу хорошо растворимых соединений, и это определяет, во-первых, геохимический облик и наиболее распространенный химический состав подземных вод (гидрокарбонатный, сульфатный, хлоридный) и, во-вторых, определяет способность этих соединений накапливаться в подземных водах. С этим связан макрокомпонентный состав подземных вод, который определяется сочетанием достаточной растворимости макрокомпонентов и их достаточно высокими средними содержаниями в земной коре (кларками).

Таблица 3.1 . Растворимость (г/дм³) различных соединений в дистиллированной воде (при н.у); н – практически нерастворимое соединение

	ОН ⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ⁻²	SO ₄ ⁻²	PO ₄ ⁻³	NO ₃ ⁻	F ⁻
K ⁺	1124,0	344,0	333	110,0	111,0	985	316	949,3
Na ⁺	1087,0	365,0	95,9	218	192	145,0	876	42,8
Ca ⁺²	1,6	745,0	0,6	0,007	2,06	0,20 (HPO ₄ ⁻²)	1288	0,016
Mg ⁺²	0,012	548,0		0,27	351	н	733	0,087
Sr ⁺²	8,1	531		0,006	0,114	н	707	0,117
Ba ⁺²	38,9	357		0,022	0,002	н	90,5	1,6
Fe ⁺²	0,0004	626,0		н	263	н	823	5
Mn ⁺²	0,002	700		0,0011	629	н	1323	10,6
Zn ⁺²	н	3670,0		0,20	541	н	1188	16
Cu ⁺²	н	745,0		н	205	н	1247	47,5
Pb ⁺²	0,155	9,78		н	0,043	н	522	0,66

Увеличение растворимости пород происходит в соответствии с рядом: силикаты – карбонаты – сульфаты – хлориды. Увеличение минерализации подземных вод обычно соответствует этому ряду.

Общие закономерности растворения связаны со скоростью движения вод, температурой, составом растворяющихся минералов и т.д.

3.1.2 Конгруэнтное и инконгруэнтное растворение

По механизму растворения различают два типа: конгруэнтное и инконгруэнтное растворение.

Конгруэнтное растворение означает такой тип растворения, при котором соотношение компонентов в растворе подчиняется их стехиометрическому соотношению в растворяемом веществе. Такое соответствие наблюдается в растворе при простой диссоциации вещества на ионы:



В реальных условиях формирования химического состава подземных вод такой тип растворения характерен для хорошо растворимых соединений, обычно солей (галита - $NaCl$, гипса – $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, флюорита – CaF_2).

Инконгруэнтное растворение означает несоответствие состава раствора составу растворяющейся твердой фазы. Возможны два основных варианта:

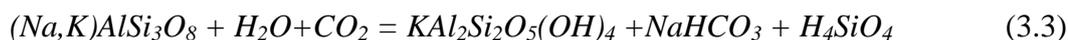
1) образование газовой фазы, удаляющейся из раствора:



2) образование труднорастворимой твердой фазы на поверхности растворяющегося вещества. Реакции образования такой твердой фазы могут быть разнообразными, начиная от простых типа:



до более сложных и более распространенных реакций, сопровождающих растворение силикатов:



В результате реакции (3.3), характеризующей растворение полевого шпата, под действием воды, содержащей растворенный углекислый газ (атмосферные осадки) образуются гидрослюда, гель кремниевой кислоты и гидрокарбонат натрия. Гидрослюда – практически нерастворимый минерал, который накапливается на поверхности растворяющегося силиката. Гель кремниевой кислоты быстро теряет воду с образованием

мелкодисперсного, практически нерастворимого халцедона ($SiO_2 \cdot nH_2O$). В результате в растворе накапливается только гидрокарбонат натрия.

3.1.3 Скорость движения воды

Для веществ, растворяющихся конгруэнтно, основной закон кинетики растворения формулируется следующим образом: удельный поток вещества с единицы площади поверхности растворения пропорционален концентрационному недосыщению раствора.

Он имеет следующее выражение:

$$Q = k (C_n - C_p),$$

где k – коэффициент скорости растворения, зависящий от кинетического механизма растворения; C_n – концентрация при насыщении раствора; C_p – концентрация реального раствора.

Поскольку процесс конгруэнтного растворения многих природных соединений в реальных гидрогеологических и геохимических ситуациях часто протекает по внешнедиффузионным механизмам, он зависит от скорости движения подземных вод. Основная причина этого в том, что увеличение скорости движения подземных вод имеет следствием более активный отвод продуктов растворения. В итоге концентрация растворяющегося вещества в подземных водах уменьшается, что приводит к увеличению разности $C_n - C_p$. Следовательно, величина недосыщения, являющаяся движущей силой процесса растворения, увеличивается. Однако минерализация воды при этом снижается, т.к. увеличение скорости воды приводит к уменьшению времени контакта вода-порода и активному отводу продуктов растворения.

Если инконгруэнтное растворение сопровождается: а) образованием газовой фазы, то открытость системы и движение подземных вод гарантируют протекание процесса растворения с постоянной скоростью до полного растворения исходного вещества. В этом случае скорость воды и её минерализация связаны обратной зависимостью, как и в случае конгруэнтного растворения; б) осаждением твердой фазы на поверхности растворяющегося вещества, то происходит замедление реакции и уже нет прямой связи скорости воды и растворения.

С уменьшением растворимости минералов все большее значение в кинетике их растворения приобретают внутридиффузные механизмы растворения. Это означает, что динамика подземных вод уже не может существенно влиять на скорость растворения твердой фазы. Поэтому чем менее растворимо соединение, тем меньше влияет динамика подземных вод на кинетику его растворения.

Похожими кинетическими механизмами характеризуется процесс *выщелачивания*, т.е. процесс селективной экстракции отдельных компонентов твердой фазы без нарушения её кристаллической структуры. В ходе процесса выщелачивания доступная для извлечения компонента поверхность перемещается вглубь пор твердой фазы, в результате в кинетике процесса возрастает роль стадии внутренней диффузии из глубины твердой фазы к поверхности. Движение растворителя не может существенно влиять на протекание внутренней диффузии, поэтому процесс выщелачивания мало зависит от гидродинамики среды. Он в большей степени зависит от пористости породы, т.е. от величины поверхности взаимодействия твердой и водной фаз.

Различия в кинетике процессов конгруэнтного и инконгруэнтного растворения сводятся к следующему. В общем кинетическом уравнении процесса растворения, характеризующего удельный поток вещества с единицы площади поверхности:

$$Q = k (C_n - C_p),$$

где коэффициент скорости растворения (k) может иметь различный физический смысл в зависимости от кинетического механизма растворения.

Если растворение протекает во *внешнедиффузионной области* (конгруэнтное растворение), то k (коэффициент скорости растворения), по физическому смыслу тождествен *коэффициенту массоотдачи*, с его закономерными изменениями в зависимости от скорости движения подземных вод и толщины диффузионного пограничного слоя.

Если растворение протекает во *внутридиффузионной области*, то коэффициент скорости растворения по физическому смыслу должен быть тождествен *коэффициенту массопередачи*, который в значительной степени зависит от соотношения между поверхностями взаимодействующих твердой и водной фаз.

В природных условиях конгруэнтно растворяются породы, минералы которых представляют собой достаточно хорошо растворимые простые соли (галит, флюорит, гипс), все прочие породы растворяются по инконгруэнтному механизму. Следовательно, в природных условиях резко преобладает инконгруэнтное растворение.

3.1.4 Роль температуры

Другим условием, ускоряющим процесс растворения, является увеличение температуры, поскольку это означает увеличение значения C_n , определяемой растворимостью вещества, а также увеличение коэффициента скорости растворения. Растворимость всех соединений, кроме некоторых сульфатов, увеличивается с ростом температуры, иногда значительно (табл. 3.2).

Таблица 3.2. Растворимость некоторых соединений в зависимости от температуры, г/дм³

	0°С	10°С	20°С	60°С	100°С
<i>NaCl</i>	356	357	359	371	391
<i>MgCl₂</i>		349	353	379	730
<i>HgCl₂</i>	45	48	60	140	510
<i>Na₂SO₄·10 H₂O</i>	45	82	161	450	410
<i>CaSO₄·2H₂O</i>	1,76	1,93	2,02	2,01	2,2
<i>CuSO₄</i>	150	180	200	390	720
<i>KNO₃</i>	150	210	510	1100	разлагаются
<i>NaNO₃</i>	700	800	880	1115	разлагаются
<i>NaHCO₃</i>	64,5	75,0	87,6	141	разлагаются
<i>Na₂B₄O₇</i>	13,8	15,8	25,2	167	525

Растворимость карбонатов снижается с ростом температуры, однако это связано с зависимостью растворимости карбонатов от содержания CO_2 в растворе. С увеличением температуры снижается растворимость в воде CO_2 , без которого карбонаты щелочноземельных металлов практически не растворяются. Это хорошо видно из следующей реакции:



свидетельствующей о том, что для перевода карбоната кальция в более растворимую бикарбонатную форму, необходимо определенное количество CO_2 . Удаление углекислого газа из системы сдвигает химическое равновесие и вызывает выпадение $CaCO_3$.

3.1.5 Растворение при участии гидролиза

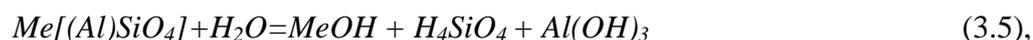
Природные силикаты, к которым относится большинство породообразующих минералов – малорастворимые соединения, растворение которых сложный процесс, происходящий при участии гидролиза.

Гидролиз – в буквальном смысле означает разложение водой. Гидролизом называется всякое взаимодействие вещества с водой, при котором составные части вещества соединяются с составными частями воды.

Гидролиз (выветривание) первичных силикатов всегда идет по одной схеме: при взаимодействии первичного алюмосиликата (т.е. не глинистого минерала, в кристаллическую решетку которого не входят группы OH) с водой и растворенным в ней

углекислым газом, образуются гидрокарбонат металла, входящего в кристаллическую решетку, гидроксид кремния, гидроксид алюминия и (или) глинистые минералы.

Для уяснения природы происходящего процесса представим любой силикат, как соль кремниевой кислоты (H_4SiO_4), подвергающейся гидролизу. При гидролизе происходит гидратация всех ионов, входящих в структуру минерала, т.е. катионов металлов и аниона кремниевой кислоты, поэтому произойдет образование гидроксидов этих металлов и гидроксидов кремния и алюминия, по следующей схеме:



где Me – это катионы какого-то металла, входящего в формулу силиката.

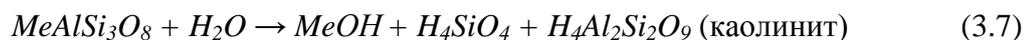
В водах, взаимодействующих с породами, всегда присутствует растворенный CO_2 , поэтому можно записать:



т.е. в растворе накапливается гидрокарбонат металла, который входит в формулу растворяющегося силиката. Эти металлы могут быть одновалентными (K , Na), как, например, в ортоклазе ($KAlSi_3O_8$), или двухвалентными (Ca , Mg), как, например, в анортите ($CaAl_2Si_2O_8$).

Гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ – это бёмит; гидроксид кремния (H_4SiO_4) – это гель кремниевой кислоты.

Возможность образование бёмита или глинистого минерала, а также минеральный вид последнего, зависит от степени дренированности (интенсивности выноса элементов). В условиях нормального увлажнения и pH среды около 6,5-7 разложение силикатов идет с образованием гидроксидов щелочных (K , Na) и щелочноземельных (Ca , Mg) металлов, каолинита и геля H_4SiO_4 .



Если условия дренирования не столь интенсивны (аридные и полуаридные условия), то ионы K^+ , Na^+ , Ca^{2+} задерживаются в растворяющейся породе и образуются гидрослюда ($KAl_3Si_{10}(OH)_2$) и (или) монтмориллонит. В тропических условиях при избыточном промывном режиме произойдет частичное разложение каолинита с образованием бёмита.

Образующиеся глинистые минералы и бёмит практически нерастворимы и не влияют на состав образующихся растворов. Гель кремниевой кислоты быстро обезвоживается, с образованием халцедона ($SiO_2 \cdot nH_2O$), выпадает в осадок и также не отражается в составе раствора. Таким образом, в растворе накапливаются гидрокарбонаты, катионный состав которых зависит от состава металлов, входящих в кристаллическую решетку растворяющихся силикатов.

Величина pH порового раствора зависит от вида металла (катиона) в первичном алюмосиликате (табл. 1.2). Если это Na и K , то, гидратируясь, они образуют сильные щелочи и pH раствора может быть $>8-9$. Если это Ca или Mg , то pH раствора может быть близок к нейтральному. Значительное содержание Fe может сместить pH в кислую сторону.

3.1.6 Растворение с участием реакций комплексообразования

Растворение веществ в подземных водах существенно отличается от их растворения в чистой воде. Важное влияние на растворение веществ оказывает присутствие в растворе других ионов, которые могут образовывать с компонентами растворяющегося вещества устойчивые растворимые комплексные соединения.

Согласно координационной теории, в молекуле любого комплексного соединения один из ионов, обычно положительно заряженный, занимает центральное место и называется *комплексообразовательным (или центральным) ионом*.

Вокруг него в непосредственной близости расположено или, как говорят, координировано некоторое число противоположно заряженных ионов или электронейтральных молекул, называемых *лигандами* и образующих *внутреннюю координационную сферу*.

Остальные ионы, не разместившиеся во внутренней сфере, находятся на более далеком расстоянии от центрального иона, составляя *внешнюю координационную сферу*.

Число лигандов, окружающих центральный атом, называется *координационным числом*.

Внутренняя сфера комплекса в значительной мере сохраняет стабильность при растворении. Её границы показываются квадратными скобками. Ионы, находящиеся во внешней сфере, в растворах легко отщепляются. Поэтому говорят, что во внутренней сфере ионы связаны *неионогенно*, а во внешней – *ионогенно*.

Например, координационная формула комплексной соли: $K_2[PtCl_6]$, показывает, что внутренняя сфера состоит центрального атома платины в степени окисленности $+4$ и хлорид-ионов, а ионы калия находятся во внешней сфере. При растворении эта соль будет отщеплять только ионы K^+ и комплекс $[PtCl_6]^{2-}$.

Координационная формула соединения $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$ показывает, что во внешней сфере находятся хлор-ионы и только они будут переходить в раствор, кроме комплексного центрального соединения $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$. Формула этого соединения также показывает, что в состав комплексного соединения могут входить и соединения с нулевым зарядом (NH_3).

В природных водах основными лигандами являются OH^- , F^- , CO_3^{2-} , Cl^- , фульвовые (ФК) и гумусовые (ГК) кислоты.

Центральными атомами обычно бывают Fe , Cu , Zn , Pb , Hg , т.е. элементы, большинство соединений которых малорастворимы.

В последние годы для реакции электролитической диссоциации (комплексообразования) была предложена ВР-модель электролитической диссоциации растворенных в воде веществ [Рыженко, 1974; Брызгалин, Рафальский, 1982] основанная на представлении изменения стандартной свободной энергии Гиббса (G^0) при реакции ступенчатой диссоциации:



В свете современных представлений о всеобщем характере ассоциации в воде частиц и основанной на этих представлениях модели растворения (Рыженко, 1981), величину концентрации любого химического элемента в растворе можно представить в виде суммы молярных концентраций простых и комплексных частиц. Например, при растворении кальцита в дистиллированной воде выражение для валовой концентрации кальция в растворе будет иметь вид:

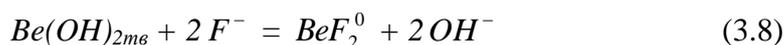
$$m_{ca} = m_{ca+2} + m_{CaHCO_3^+} + m_{CaCO_3^0} + m_{CaOH^+}$$

При растворении $CaCO_3$ в растворе другого вещества, например $NaCl$, происходит ассоциация частиц растворяющегося вещества Ca^{2+} и CO_3^{2-} с частицами растворенного компонента Na^+ и Cl^-

$$m_{ca} = m_{ca+2} + m_{CaHCO_3^+} + m_{CaCO_3^0} + m_{CaOH^+} + m_{CaCl^+} + m_{CaCl_2^0}$$

Образование растворимых комплексных соединений способствует растворению твердой фазы и отводу продуктов реакции. При этом, чем больше концентрация лиганда, образующего комплексное соединение с каким-либо компонентом твердой фазы, тем активнее процесс растворения этого соединения. Поэтому, например, растворимость $CaCO_3$ в хлоридных рассолах с ростом концентрации Cl^- при прочих равных условиях увеличивается.

Интенсивность растворения всех 8-ми и 18-ти электронных элементов (Al , Be , редкоземельных элементов (РЗЭ) и др.) увеличивается в подземных водах, содержащих повышенные концентрации F^- , ФК и других лигандов, с которыми эти элементы образуют устойчивые комплексные соединения (AlF_n^{3-n} , BeF_n^{2-n} и т.д.). Важно, что при этом может происходить замена аниона труднорастворимого соединения на лиганд, образующий с катионом этого соединения устойчивое комплексное соединение, например:



Аналогично проходит реакция растворения гидроксида $Fe(OH)_3$ в водах, содержащих фульвокислоты, с образованием $Fe(\Phi K)_n^{3-2n}$

Растворимость твердой фазы возрастает прямо пропорционально увеличению констант устойчивости комплексных соединений, образуемых компонентами твердой фазы в растворе. Чем устойчивее комплексное соединение элемента твердой фазы с компонентами раствора, тем интенсивнее переходит он из твердой фазы в раствор. Это обстоятельство особенно влияет на процессы выщелачивания элементов, являющихся микрокомпонентами (Al , Be и др.). Основные лиганды по степени устойчивости комплексных соединений с этими и другими 8-электронными соединениями располагаются в ряд: $\Phi K^{2-} > F^- > SO_4^{2-} > HCO_3^-$

Существует связь между растворимостью вещества и устойчивостью его комплексных соединений: чем менее растворимо соединение какого-либо катиона или аниона, тем устойчивее образуемые ими комплексные соединения. Например, чем ниже растворимость гидроксида элемента, тем выше устойчивость образуемых им комплексных соединений с OH^- . Они формируют устойчивые комплексные соединения типа $[Me_m(OH)_n]^{m-n}$.

Так, при увеличении рН раствора соединений алюминия до околонейтральных образуется $Al(OH)_{3m6}$. Но при дальнейшем увеличении концентрации OH^- происходит реакция $Al(OH)_{3m6} + OH^- = Al(OH)_4^-$ и образовавшаяся твердая фаза начинает растворяться. Также и многие халькофильные (халькофильными принято называть элементы, встречающиеся в земной коре в виде сульфидов) элементы-комплексобразователи образуют с сульфидной серой не только трудно растворимые и практически нерастворимые соединения типа MeS , но и устойчивые комплексные соединения с S^{2-} и HS^- . Поэтому при малых концентрациях сульфидной серы эти элементы образуют твердые сульфиды, а при избытке – начинают растворяться:



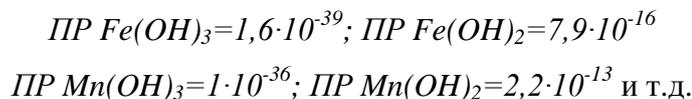
Таким образом, если анион-осадитель является и сильным комплексобразователем по отношению к какому-либо элементу, то его действие различно: при малых концентрациях он образует трудно растворимое соединение, а при избытке – способствует растворению этих соединений.

3.1.7 Растворение с участием окислительно-восстановительных реакций

У элементов с переменной валентностью существует разная растворимость окисленных и восстановленных форм, поэтому изменения Eh среды способствуют их

растворению или, наоборот, осаждению. По растворимости своих соединений все переменнo-валентные элементы делятся на две группы.

У элементов одной группы, основными представителями которой являются Fe, Mn, Sn, Zn, окисные соединения значительно менее растворимы, чем закисные. Так, например:



Поэтому процессы восстановления (например, $Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$), происходящие при снижении Eh подземных вод, ведут к увеличению растворимости соединений этих элементов.

У элементов другой группы, основными представителями которой являются U и V, гидраты оксидов являются более растворимыми. Например, соединения U^{6+} более растворимы, чем соединения U^{4+}



Соединения серы окисленные (сульфаты) и восстановленные (сульфиды) имеют разную растворимость. Так, сульфаты 18-ти электронных халькофильных элементов (Fe, Mn, Ce, Sn, Zn) на много порядков более растворимы, чем их сульфиды (табл. 3.1). Последние практически нерастворимы. Это означает, что в кислых водах сульфатного состава, образующихся в зонах окисления сульфидных месторождений должны формироваться (и формируются) высокие концентрации Fe, Zn, Cu, Pb, Co, Ni и других халькофильных элементов.

Таким образом, присутствие O_2 в грунтовых водах, который является основным потенциалзадающим элементом играет двоякую роль. С одной стороны, окисляя халькофильные элементы, он способствует осаждению их гидроокисей; а с другой стороны, способствует окислению сульфидов, переводя их в легко растворимые сульфаты.

Разные валентные формы переменнo-валентных элементов имеют разную способность к комплексообразованию. Так, Fe^{3+} более способен к комплексообразованию, чем Fe^{2+} , поэтому в присутствии комплексообразующих ионов (прежде всего ФК и ГК), окисное железо более активно переходит в подземную воду, чем закисное.

Влияние комплексообразования на растворимость особенно активно проявляется у урана. Комплексные соединения 6-ти валентного урана гораздо устойчивее комплексных соединений 4-валентного урана. Поэтому в околoneйтральных водах при Eh от +50 до -150 мВ происходит окисление урана и образование его более растворимых комплексов. Широко известны карбонатные комплексы урана: $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ и $UO_2(CO_3)_3^{4-}$, константы устойчивости которых достигают 10^{18} . Такие комплексные соединения образуют хорошо растворимые соединения с натрием, это определяет накопление 6-ти валентного урана в

больших концентрациях (десятки мг/дм³) в щелочных карбонатных водах с высокими значениями окислительно-восстановительного потенциала. Если окислительно-восстановительный потенциал подземных вод снизится и, соответственно, уран восстановится до 4-валентного состояния, то он должен выпасть в твердую фазу, поскольку ПР $U(OH)_4=10^{-52}$.

3.1.8 Растворение с участием полярных газов

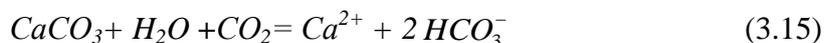
Большинство газов подземных вод, являются неполярными газами и при растворении образуют с водой молекулярные растворы, т.е. химически с ней не взаимодействуют, но некоторые газы (полярные), растворяясь в воде, образуют химические соединения. К ним относятся углекислый газ (CO_2), сероводород (H_2S), аммиак (NH_3), серный (SO_3) и сернистый (SO_2) ангидриды и, вулканические газы – HCl и HF . При растворении они образуют с водой соответствующие соединения, т.е. присутствуют в растворе в ионной форме, что к тому же обуславливает их значительно лучшую растворимость, по сравнению с неполярными газами.



Далее будут рассмотрены геохимические последствия растворения газов, образующих с водой химические соединения, хотя растворение некоторых газов, образующих молекулярные растворы также может влиять на химический состав подземных вод. Так, растворение O_2 повышает Eh раствора, а растворение CH_4 и H_2 , являющихся восстановителями, снижает Eh системы. От этих изменений окислительно-восстановительных состояний изменяется валентность переменного валентных элементов, что может способствовать их растворению или, наоборот, осаждению (см. 2.1.7)

3.1.8.1 Растворение с участием CO_2

Углекислота – важнейший компонент подземных вод, определяющая их способность растворять многие минералы и породы, особенно карбонатного состава. Растворение таких минералов и пород происходит по обобщенной схеме:



В условиях равновесия для существования в растворе определенных концентраций HCO_3^- необходимо присутствие определенного количества свободной CO_2 , называемого

равновесным. Если содержание свободной углекислоты в воде больше, чем нужно для равновесия, то при соприкосновении такой воды с CaCO_3 произойдет его растворение, т.е. реакция пойдет слева направо. Процесс растворения будет продолжаться до тех пор, пока не наступит равновесие. Если же содержание $\text{CO}_{2\text{св}}$ в воде окажется меньше, чем нужно для равновесия, то, наоборот, из воды будет выделяться $\text{CaCO}_{3\text{тв}}$ до тех пор, пока не наступит равновесие. Избыточную (над равновесной) часть свободной CO_2 , которая расходуется на растворение CaCO_3 , называют *агрессивной углекислотой*.

Существуют различные расчетные методы установления количества агрессивной CO_2 в подземных водах. Обычно сравнивают количество HCO_3^- , находящееся в исследуемой воде, с тем количеством, которое может находиться в равновесии с содержащейся в воде $\text{CO}_{2\text{св}}$.

Например, в воде содержится $244 \text{ мг/дм}^3 \text{ HCO}_3^-$ и $40 \text{ мг/дм}^3 \text{ CO}_{2\text{св}}$. Из справочных данных известно, что $40 \text{ мг/л CO}_{2\text{св}}$ находятся в равновесии с $320 \text{ мг/дм}^3 \text{ HCO}_3^-$. Следовательно, вода содержит агрессивную CO_2 и каждый литр воды может дополнительно растворить альцит с переводом в раствор $(320-244)=76 \text{ мг HCO}_3^-$.

Чем больше CO_2 содержится в подземных водах, тем большее количество карбонатов они могут растворить. Поэтому максимальной растворяющей способностью обладают маломинерализованные подземные воды гумидной зоны, содержащие много биогенной CO_2 . Эти воды содержат $n \cdot 10 \text{ мг/дм}^3 \text{ HCO}_3^-$ и до 100 мг/дм^3 и более CO_2 . Поэтому в грунтовых водах гумидной зоны $\text{CO}_{2\text{агресс}} \gg \text{CO}_{2\text{равновесн}}$. Насыщение грунтовых вод и прекращение растворение CaCO_3 обычно происходит при концентрациях $\text{HCO}_3^- > 300 \text{ мг/дм}^3$ и $\text{pH} > 7,5$

В аридной зоне концентрации HCO_3^- значительны до $>500 \text{ мг/дм}^3$. Это требует больших концентраций равновесной CO_2 . Между тем концентрации $\text{CO}_{2\text{св}}$ в грунтовых зонах аридной зоны минимальны $1-20 \text{ мг/дм}^3$. В результате происходит пересыщение грунтовых вод $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$, усиливающееся с ростом pH , и не растворение, а отложение CaCO_3 .

Если имеется более мощный источник CO_2 , например, термометаморфические процессы, то концентрации CO_2 в подземных водах могут быть значительно большими, до $10-30 \text{ г/дм}^3$. Соответственно, и равновесные концентрации HCO_3^- увеличиваются до $n \cdot 10 \text{ г/дм}^3$. Так формируются углекислые минеральные воды, которые обладают повышенной способностью растворять CaCO_3 .

3.1.8.2 Растворение с участием сероводорода (H_2S)

H_2S является полярным газом и при растворении в воде образует слабую сероводородную кислоту:



Растворение H_2S в водах не приводит к существенному растворению пород, т.к. обычно сероводород связывается соединениями железа с образованием малорастворимого пирита. В присутствии растворенного в воде кислорода сероводород быстро окисляется до свободной серы или сульфата, поэтому в обычных грунтовых водах нет условий для образования и накопления H_2S .

Однако трещинно-жильные воды тектонически активных и вулканических областей могут содержать значительные концентрации глубинного H_2S . Также высокие концентрации сероводорода характерны для техногенно загрязненных территорий (полигоны складирования различных бытовых отходов), где создаются условия для разложения (гниения) органических веществ в анаэробных условиях.

В условиях избытка H_2S проявляются растворяющие способности сероводородной кислоты, причем могут начать растворяться даже сульфиды металлов, что связано с образованием кислых солей типа $Fe(HS)_2$ или комплексных соединений типа $Me(HS)_n^{n-2}$.

3.1.8.3 Растворение с участием серного ангидрита (SO_3)

Присутствие серного ангидрита совершенно не характерно для природных вод большинства геологических обстановок. Природного происхождения этот газ может быть только в районах активного вулканизма, где он присутствует в вулканических эггациях.

Обычно серный ангидрит образуется в качестве техногенного побочного продукта в промышленных районах, преимущественно при сжигании угля, который всегда содержит некоторое количество пирита:



Растворение его в парах воды атмосферы приводит к образованию серной кислоты (см. (3.12)). Таким образом, формируются так называемые «кислотные дожди», выпадающие над промышленными районами. Эти осадки, имеющие иногда рН до 3-4, интенсивно растворяют вмещающие породы, образуя грунтовые воды сульфатного состава и часто повышенной минерализации (до 5-10 г/дм³).

3.1.8.4 Растворение с участие аммиака (NH_3)

Наличие растворенного аммиака в грунтовых водах маловероятно, т.к. там нет условий для его образования, кроме техногенно загрязненных территорий. Техногенное же загрязнение может привести к значительному накоплению этого газа в водах, т.к. он

обладает очень высокой растворимостью (526 г/дм³). Диссоциация продуктов растворения NH_3 приводит к образованию иона аммония NH_4^+ и иона OH^- :



Образование группы OH^- способствует увеличению pH раствора, в ряде случаев до значений 10 и более. Это снижает растворимость многих металлов (*Fe, Cu, Zn, Pb* и др.), но благоприятствует накоплению анионогенных элементов: *F, Mo, W, P, As*, которые существуют в растворе в виде анионов соответствующих кислот: F^- , $HMoO_4^-$, HWO_4^- , $H_2PO_4^-$, $H_2AsO_4^-$

3.1.9 Состав растворов, образующихся при растворении основных пород и породообразующих минералов

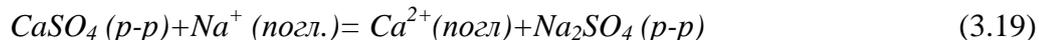
С учетом вышеизложенного можно сформулировать основные закономерности растворов, формирующихся в породах различного минералогического состава.

Наиболее простой случай растворения с химической точки зрения, это растворение *соляных толщ*, т.к. они сложены в основном одним минералом – галитом ($NaCl$), который растворяется конгруэнтно. При растворении образуется *Cl-Na* раствор, содержащий минимальное количество примесей, т.к. при хемогенной садке галита с ним не соосаждаются никакие минералы. В галитовых толщах возможны прослой KCl , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, осаждение которых сопутствует хемогенной садке галита. Поэтому в раствор могут перейти ионы K^+ , CO_3^{2-} и SO_4^{2-} . Из микрокомпонентов возможно содержание небольшого количества брома, перешедшего в поровый раствор из морских вод бассейна осадконакопления.

Природные *карбонатные породы* – это в основном известняки $CaCO_3$, в меньшей степени – доломиты $CaMg(CO_3)_2$, еще реже магнезиты – $MgCO_3$. Это простые соли, преимущественно растворяющиеся конгруэнтно, поэтому раствор будет иметь в основном HCO_3-Ca . Однако карбонатные породы, особенно хемогенного происхождения, в той или иной степени содержат прослой и включения гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), а также сульфаты и карбонаты бария и стронция, т.к. эти элементы – геохимические аналоги кальция и магния и их условия растворения-осаждения близки. Следовательно, воды, формирующиеся при растворении карбонатных пород, будут иметь состав преимущественно $HCO_3-Ca-SO_4$, с примесью *Ba* и *Sr*, в качестве микрокомпонентов.

Растворение *гипсовых толщ* также в основном характеризуется конгруэнтным типом растворения, но, в следствие большой растворимости гипса, чем кальцита, концентрация

Ca^{+2} в растворе повышается значительно, что вызывает реакции обменной адсорбции с вытеснением кальция натрия из обменного комплекса пород, поскольку кальций обладает высокой энергией поглощения. Реакции идут по схеме:



В результате в воде появляются не только сульфаты кальция, но и сульфаты натрия.

Растворение *кристаллических пород* относится к случаю инконгруэнтного растворения, происходящего при участии гидролиза, и было рассмотрено в 2.1.5.

В состав осадочных толщ обычно в значительном количестве входят *глинистые минералы*, которые являются практически нерастворимыми. Однако глинистые породы всегда содержат примеси, важнейшими из которых с химической точки зрения являются карбонаты, гипс и пирит. Растворение пирита идет через реакции окисления и гидролиза:



Гидрозакаись железа $Fe(OH)_2$ – малорастворимое соединение, которое в приповерхностных водах быстро окисляется атмосферным кислородом, с образованием практически нерастворимой гидроокиси железа, выпадающей в осадок:



Поэтому в результате в глинистых породах могут формироваться воды $HCO_3^- - SO_4^{2-} - Ca(Na)$ состава, в которых железо может присутствовать в повышенных количествах только, если в системе значительно содержание растворенных ОВ, способствующих комплексообразованию, и недостаток растворенного O_2 .

Отметим, что такие ионы, как Na^+ и Cl^- , присутствующие практически всегда в подземных водах, большей частью поступают из поровых растворов, являющихся захваченной водой бассейна осадконакопления.

3.2 Изменение химического состава растворов вследствие процесса кристаллизации

3.2.1. Общие сведения

Возможность выпадения вещества из раствора или его растворения определяется *законом действующих масс, согласно которому при наступлении химического равновесия в условиях постоянных температуры и давления отношение произведения концентраций веществ, образующихся в результате реакции (продуктов реакции), к произведению концентраций веществ, вступающих в реакцию (исходных веществ), есть величина постоянная.*

При растворении твердого вещества в воде растворение прекращается, когда между растворимым веществом и находящимися в растворе молекулами того же вещества установится равновесие, т.е. получится насыщенный раствор. При растворении электролита, например, соли, в раствор переходят не молекулы, а ионы. Следовательно, и равновесие в насыщенном растворе устанавливается между твердой фазой и перешедшими в раствор ионами. Например, в насыщенном растворе сульфата кальция устанавливается равновесие:



Константа равновесия для этого процесса выразится уравнением:

$$K = \frac{[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]}{[CaSO_4]}$$

Знаменатель дроби – концентрация твердой соли – представляет собой постоянную величину, которую можно ввести в константу. Тогда, обозначая $K[Ca][SO_4]=K^l$, получим:

$$K^l = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$$

В случае, когда электролит содержит два или несколько одинаковых ионов, концентрации этих ионов при вычислении произведения растворимости (ПР) должны быть возведены в соответствующие степени. Например, $ПР PbCl_2 = [Pb^{2+}][Cl^-]^2$

Численное значение произведения растворимости электролита нетрудно найти, зная его растворимость. Например, растворимость сульфата кальция при 20°C равна $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³. Это значит, что в насыщенном растворе концентрация каждого из ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} равна $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³. Следовательно, произведение растворимости этой соли:

$$ПР_{CaSO_4} = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}] = (1,53 \cdot 10^{-2})^2 = 2,34 \cdot 10^{-4}$$

Также по произведению растворимости можно найти растворимость электролита в воде (в г-моль/дм³), концентрации катиона и аниона в насыщенном водном растворе (в г-ион/дм³), количество осадителя, необходимого для осаждения одного из ионов.

Кристаллизация – это процесс выделения твердой фазы из насыщенных растворов. Твердая фаза выделяется из раствора, когда содержание вещества в растворе становится больше концентрации его насыщенного раствора при складывающихся температурных и барических условиях. Такие растворы называют пересыщенными, они не стабильны и их переход в состояние насыщения сопровождается образованием твердой фазы.

Пока твердая фаза существует, как индивидуальное вещество, ее активность принимается равной 1. Тогда для водного раствора трудно растворимого электролита KA , находящегося в равновесии с твердой фазой, можно записать: $[K^+][A^-] = ПР_{KA}$,

где $[K^+]$ и $[A^-]$ – концентрации ионов (в г-ион/л): катиона K^+ и аниона A^- ; $ПР_{KA}$ – константа (при постоянной температуре), называемая *произведением растворимости*.

В общем случае для электролита состава $Km An$: $[K^m] [A^n] = PP_{Km An}$

Предполагается, что ситуация, когда произведение активностей находящихся в растворе катионов и анионов больше, чем их PP для данных термобарических условий, означает возможность осаждения этого соединения:

$$aK^{m+} \cdot aA^{n-} > PP_{Km An}$$

При использовании произведения растворимости соединений применительно к реальным подземным водам надо иметь в виду следующие положения.

В уравнение произведения растворимости входят только активности свободных ионов (катионов и анионов). Эта величина меньше суммарной аналитической концентрации, которая представляет собой совокупность различных форм элемента, в том числе и комплексных. Различие между концентрациями свободных ионов и их аналитическими концентрациями увеличивается с ростом минерализации подземных вод, т.е. с ростом степени закомплексованности элементов.

Так, в океанической воде с минерализацией 35 г/дм^3 концентрация Ca^{2+} составляет около 90 % от всех форм, нахождения кальция в растворе, а в рассолах с минерализацией более 300 г/дм^3 концентрация Ca^{2+} составляет уже менее 50 % в сумме всех его форм, определяемых аналитически как суммарная концентрация кальция. В сульфатных водах уже при малой минерализации (около $3\text{-}5 \text{ г/дм}^3$) половина кальция связана в комплексные соединения с сульфатом.

Поэтому использование аналитических концентраций в уравнении PP обычно ведет к грубым ошибкам и к установлению мнимых пересыщений подземных вод какими-либо соединениями.

Отсюда следует важный вывод, что комплексообразование элементов в подземных водах, снижая концентрации свободных катионов и анионов, участвующих в образовании твердой фазы, всегда препятствует образованию этой фазы.

В пределе образование устойчивых комплексных соединений вообще может предохранять элемент от образования твердой фазы. Это происходит в том случае, если весь элемент связан в устойчивые комплексные соединения.

Иногда бывают ситуации, когда *пересыщенный* раствор, т.е. такой, в котором содержится растворенного вещества больше, чем величина его растворимости в данных температурных условиях, долгое время сохраняет стабильность без образования твердой фазы. Это возможно при медленном охлаждении и при отсутствии движения жидкости. Возможность длительного существования таких растворов объясняется трудностью первоначального возникновения мельчайших «зародышевых» кристалликов, так называемых центров кристаллизации, от которых кристаллизация распространяется на всю массу

раствора. Основные причины кристаллизации, т.е. выпадения твердой фазы из растворов следующие:

- испарительное концентрирование
- вымораживание
- изменение температуры и давления в очагах разгрузки
- изменение окислительно-восстановительных состояний
- смешение вод разного состава.

3.2.2 Испарительное концентрирование (испарение)

Процесс испарительного концентрирования подземных вод имеет важное значение при формировании химического состава подземных вод аридных территорий. Суть его заключается в том, что в сухом и жарком климате происходит интенсивное испарение грунтовых вод, которые достигают поверхности земли вследствие капиллярного подъема. Глубина, с которой может осуществляться испарение грунтовых вод, зависит от гранулометрического состава пород. В глинах и суглинках, величина капиллярного подъема доходит до 5 м, а в хорошо сортированных песках высота капиллярной каймы не превышает 5-10 см. Поэтому песчано-глинистые породы будут создавать благоприятные условия для испарительного концентрирования, а эоловые пески могут содержать практически пресную воду даже в жарком климате. Так, в пустынях на глубине более 5-10 м могут залегать значительные линзы пресной воды. Таким образом, если уровень грунтовых вод находится на глубине менее 2-5 м, а породы зоны аэрации имеют суглинистый состав, то капиллярная кайма достигает поверхности земли и начинается испарение воды. При этом, чем меньше глубина залегания грунтовых вод, тем интенсивнее происходит их испарение и, следовательно, концентрирование оставшейся части раствора.

По мере испарительного концентрирования грунтовых вод, из них последовательно осаждаются сначала менее растворимые соли, а затем все более растворимые. Последовательность отложения солей из почвенно-грунтовых вод такова:

оксиды алюминия, железа, марганца (Al_2O_3 , Fe_3O_4 , MnO_2),

SiO_2 и силикаты; фульваты и фосфаты;

$CaCO_3$, $CaMg(CO_3)_2$,

$CaSO_4$,

Na_2SO_4 ,

Na_2CO_3

$NaCl$, KCl

$MgCl_2$

$NaNO_3$, KNO_3

В результате в растворе накапливаются соединения, имеющие значительную растворимость: сульфаты и хлориды натрия, калия и магния, что увеличивает минерализацию грунтовых вод до рассольной (35-200 г/дм³).

Названными соединениями далеко не ограничены соли, осаждающиеся из грунтовых вод аридной зоны. В зависимости от геологических ситуаций возможно отложение солей борной кислоты (боратов), солей, содержащих стронций, фтор и проч.

Несколько другая последовательность осаждения наблюдается при поверхностном концентрировании (испарении) морской воды. Процесс испарения и концентрирования морской воды называется *галогеenezом* и значительно отличается от испарительного концентрирования грунтовых вод. Закономерности галогеenezа необходимо знать, т.к. именно процессами палеогалогеenezа и последующего захоронения и метаморфизации рассолов объясняют формирование химического состава глубокозалегающих высокоминерализованных подземных вод.

Галогеenez характеризуется стадийностью, которая определяется растворимостью солей морской воды. Поэтому в процессе испарения морской воды при достижении предельных величин растворимости последовательно выпадают в осадок: карбонаты – $CaSO_4 \cdot H_2O$ (гипс) – $NaCl$ (галит) – $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (эпсомит) – KCl (сильвин) – $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (карналлит) – $MgCl_2 \cdot H_2O$ (бишофит).

При этом остаточный раствор все более концентрируется за счет солей с более высокой растворимостью. На последней, так называемой *эвтонической* стадии концентрирования морской воды рассол имеет хлоридно-магниевый состав и минерализацию более 500 г/дм³ (табл. 3.3).

Такие рассолы встречаются в отшнурованных от океана, пересыхающих лагунах. Подобную минерализацию имеет рассол Мертвого моря (Израиль).

Из таблицы видно насколько сильно рассол испарения морской воды, имеющий преимущественно *Cl-Mg* состав, отличается от рассола растворения галитовых толщ, имеющих *Cl-Na* состав.

Таблица 3.3. Химический состав морской воды и рассола эвтонической стадии и надсолевого рассола.

Компоненты (мг/л) и показатели химического состава	Морская вода	Рассол растворения галитовых толщ (надсолевой рассол)	Рассол испарения (эвтоническая стадия)
<i>K</i>	387	290	800
<i>Na</i>	10764	119370	3500
<i>Mg</i>	1297	190	128000
<i>Ca</i>	408	1360	60
<i>Cl</i>	19353	184220	336000
<i>Br</i>	65	114	8500
<i>I</i>	0,05		-
<i>SO₄</i>	2701	4100	41000
<i>HCO₃</i>	143	38	4800
<i>B</i>	12		1000
Минерализация, г/дм ³	35,0	310,7	522,0
pH	7,8	7,6	5,8
Формула ионного состава	$\frac{Cl\ 90\ SO_4\ 9\ HCO_3\ 1}{(Na + K)79\ Mg\ 17\ Ca\ 4}$	$\frac{Cl\ 98\ SO_4\ 2}{(Na + K)98\ Ca\ 2}$	$\frac{Cl\ 91\ SO_4\ 8}{Mg\ 98\ (Na + K)\ 2}$

3.2.3 Вымораживание

Вымораживание распространено в районах развития вечной мерзлоты, в слое сезонного промерзания - протаивания. Менее заметны его проявления в немерзлотных районах при сезонном промерзании. Вымораживание, как и испарительное концентрирование, ведет к удалению молекул растворителя (воды) в данном случае в твердую фазу (лед). При замерзании раствора сначала замерзает чистая вода, а оставшийся раствор концентрируется. Это ведет к пересыщению раствора и выпадению твердых солей и, соответственно, к увеличению минерализации меж- и подмерзлотных подземных вод.

Оттаивание породы не переводит полностью все выпавшие соли в раствор. Общая последовательность выпадения солей такая же, как при испарительном концентрировании.

Однако есть некоторые особенности. При вымораживании маломинерализованных подземных вод гидрокарбонатно-натриевого типа с минимальным содержанием кальция, особенно в закрытой межмерзлотной системе, отложение солей обычно завершается стадией садки Na_2CO_3 . При этом формируются щелочные (содовые) воды, повышенной минерализации.

При вымораживании подземных вод с повышенной минерализацией или вод, содержащихся в засоленных породах (например, вблизи морского побережья), когда они содержат высокие концентрации SO_4^{2-} , метаморфизация вод идет по обычной схеме:

$HCO_3 - SO_4 - Cl$.

При этом минерализация подземных вод может увеличиться до 100 г/дм³ и более.

3.2.4 Изменение температуры и давления в очагах разгрузки

3.2.4.1 Изменение температуры. Если подземные воды образовались в условиях высоких температур, то их поступление в зону меньших температур (например, при выходе на поверхность) приводит их в состояние пересыщения по тем соединениям, растворимость которых при высоких температурах значительно больше, чем при низких. Растворимость всех соединений снижается при охлаждении раствора и может сопровождаться выпадением твердой фазы, но значительное увеличение растворимости с увеличением температуры свойственно в основном таким соединениям, которые не присутствуют в значительном количестве в природных водах: нитраты, йодиты, сульфат натрия, хлорид ртути. Растворимость же тех солей, которые в основном распространены в природных водах, незначительно увеличивается с ростом температуры (табл. 3.2). Из таблицы видно, что растворимость галита ($NaCl$), который обеспечивает основную солевую нагрузку природных вод, очень незначительно изменяется в интервале 0-60°C. Поэтому выпадение солей при охлаждении растворов можно ожидать только при подъеме на поверхность (обычно техногенном) концентрированных глубоких рассолов, содержащих насыщенные растворы хлоридов.

Однако природные термальные воды могут при естественном выходе на поверхность вследствие охлаждения откладывать некоторые минералы. Это в основном два случая: отложение *боратов и кремнезема*.

Растворимость солей борной кислоты (бораты) резко увеличивается с ростом температуры. Так, их растворимость при изменении температуры в интервале 0-60°C увеличивается от 13,8 до 167 г/дм³, а при $t=100^\circ C$ составляет 525 г/дм³. Поэтому, при выходе термальных ($t>100^\circ C$) бороносных вод на поверхность формируются грандиозные скопления боратов.

В некоторых высокотермальных водах содержатся значительные количества кремниевой кислоты до 300-400 мг/дм³. При выходе таких вод на поверхность, обычно в виде гейзеров, образуются отложения кремниевого туфа (*гейзериты*), т.к. растворимость кремниевой кислоты в нормальных условиях не превышает 10-50 мг/дм³.

3.2.4.2 Изменение давления. Рост давления, как правило, способствует увеличению растворимости, но есть и исключения. В интервале небольших глубин давление не оказывает сколько нибудь существенного воздействия на растворимость солей – оно влияет косвенно через дегазацию подземных вод. Известно, что с увеличением давления растет количество

газа, растворенного в воде, в частности CO_2 , а т.к. от содержания CO_2 прямо зависит содержание в воде гидрокарбонат-иона, то при резком удалении из системы CO_2 , которое происходит при снижении давления (выход углекислых вод на поверхность), концентрация CO_2 в воде оказывается меньше, чем это необходимо для равновесия с тем содержанием HCO_3^- , которое уже имеется в углекислой воде. В таких ситуациях содержание HCO_3^- оказывается избыточным по отношению к новым меньшим концентрациям CO_2 . В итоге избыточная часть HCO_3^- преобразуется в CO_3^{2-} :



Если подземные воды содержали ион Ca^{2+} , что естественно для большинства подземных вод, то увеличение концентрации CO_3^{2-} ведет к выпадению кальцита. Именно в результате этого процесса на выходе углекислых вод на поверхность образуются *травертины* или известковые туфы.

3.2.5 Изменение окислительно-восстановительного состояния

Многие элементы с переменной валентностью имеют разную растворимость своих окисленных и восстановленных форм (см. 2.1.7).

Так, соединения Fe^{2+} (ПР= $7,9 \cdot 10^{-16}$) значительно лучше растворимы, чем Fe^{3+} (ПР= $1,6 \cdot 10^{-39}$). Поэтому соли закисного железа накапливаются в восстановительной обстановке, в водах, в которых отсутствует кислород. Поступление кислорода в такие воды, например, при перемещении пластовых вод к поверхности при заборе воды скважинами, приводит к переходу Fe^{2+} в Fe^{3+} и, как следствие, к выпадению $Fe(OH)_3$:



Этот процесс самоочищения подземных вод от избыточных содержаний железа называется *аэрированием*.

Аналогично поведение соединений марганца, т.е. накапливающийся в восстановительных условиях Mn^{2+} , в окислительных условиях переходит в значительно менее растворимый Mn^{3+} .

При перемещении в окислительные условия возможно окисление сероводорода с образованием молекулярной (самородной) серы:



и, следовательно, выводу её из раствора.

3.2.6 Смешение вод разного состава

При смешении вод различного химического состава происходят химические реакции между компонентами растворов, которые часто приводят к осаждению какого-либо соединения. Такими «несовместимыми» водами, т.е. водами, при смешении которых образуется твердая фаза, выпадающая из раствора, являются речные и морские воды, глубинные термальные и грунтовые воды, глубинные рассолы и поверхностные (речные, морские воды) и др.

Приведем наиболее типичные случаи образования осадка при смешении несовместимых вод:

- между сульфатом кальция морской воды и карбонатом натрия грунтовой воды, приводящее к выпадению кальцита:



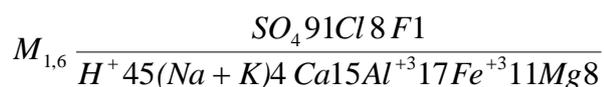
- между сульфатом магния морской воды и хлоридом кальция пластовой воды (сброс откачиваемых глубоких вод), с образованием гипса:



- между сульфатом натрия речной воды и хлоридом кальция пластовой воды (разгрузка глубоких рассолов по тектоническим нарушениям), с образованием гипса:



Бывают и более экзотические случаи. Например, разгрузка вулканических термальных воды имеющих сложный состав, содержащих резко повышенное количество сульфатов и хлоридов железа и алюминия, в речные или морские воды. Так, например, вода кратерного озера Горячего на Камчатке имеет значение pH 1,9 и формулу ионного состава:



Ясно, что при смешении такой воды с морской (из озера вытекает ручей, впадающий в Охотское море), имеющей резко отличный состав и слабощелочную реакцию, из раствора выпадут гидроксиды алюминия и железа.

3.3 Изменение химического состава растворов вследствие сорбции и ионного обмена

Сорбцией называют любой процесс поглощения одного вещества другим (сорбентом). Процесс сорбции возможен благодаря тому, что вещество на поверхности раздела фаз обладает свойствами, отличными от свойств этого вещества в объеме, прежде всего – заряд поверхности, который образуется в результате «обрыва» связей.

В зависимости от механизма сорбции различают адсорбцию, абсорбцию и хемосорбцию.

Адсорбцией называют изменение концентрации вещества на границе раздела фаз. Адсорбция происходит на любых межфазовых поверхностях, и адсорбироваться могут любые вещества. Адсорбционное равновесие, т.е. равновесие распределения вещества между граничащими фазами, является динамическим равновесием и быстро устанавливается.

Абсорбцией называют поглощение одного вещества другим не только в поверхностном слое, но всем объемом сорбента. Примером процесса абсорбции является растворение газов в жидкостях.

Хемосорбция – это поглощение одного вещества другим, сопровождающееся химическими реакциями. Например, поглощение углекислого газа оксидом кальция с образованием карбоната кальция.

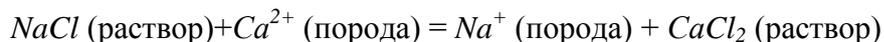
Таким образом, сорбционные процессы различны по их механизму. Однако любой сорбционный механизм начинается с адсорбции на границе соприкасающихся фаз, которые могут быть жидкими, газообразными и твердыми.

Адсорбция уменьшается с повышением температуры и понижением давления. Вследствие этого сорбционно-десорбционные методы широко применяют в промышленности для извлечения различных веществ из воздушной среды (предварительная сорбция, а затем десорбция), а также для разделения газов и паров.

Количество адсорбированного вещества будет тем больше, чем больше удельная поверхность сорбента. Поэтому самыми эффективными сорбентами являются высокопористые вещества с развитой внутренней поверхностью.

Сорбционная емкость (С) твердого вещества, измеряемая в мг-экв/100 г сорбента, равна суммарному количеству мг-эквивалентов катионов, которое сорбирует 100 г твердого вещества

Для ионообменных твердых веществ, процесс взаимодействия с раствором приводит к гидратации и переводу в водный раствор не всей твердой фазы, а только катиона или аниона, место которых занимают ионы водного раствора. Например, при фильтрации раствора $NaCl$ через глинистые породы, содержащие Ca^{2+} в обменном комплексе, катион натрия вытеснит кальций:



На практике вычисление констант ионного обмена осуществляется путем сравнения концентраций ионов в водном растворе до и после контакта водного раствора и ионообменной фазы. Полученные таким образом константы обмена являются сугубо эмпирическими.

Типичными природными ионообменниками в гидрогеохимических системах являются минералы глин, глаукониты, цеолиты, гидроксиды многовалентных металлов (*Fe*, *Mn*, *Al* и др.). Способность этих природных минеральных образований к ионному обмену определяется их структурными особенностями, т.е. высокой удельной поверхностью. А свойство быть катионо- или анионообменниками определяется значением так называемой *изоэлектрической* точки. Это то значение *pH*, при котором общий заряд поверхности минерала равен нулю (табл. 3.4).

При величине *pH* более значений изоэлектрической точки минералы заряжаются отрицательно (и являются катионообменниками), при меньших – положительно (и являются анионообменниками). Из приведенных значений для конкретных минералов следует, что в реальных гидрохимических ситуациях, при околонеutralных и слабокислых значениях *pH*, основными катионообменниками являются минералы глин. Сорбировать (обменивать) анионы эти минералы могут при *pH* среды <1-2,5, что встречается крайне редко. А вот осадки гидроксидов железа и алюминия в реальных гидрохимических средах могут сорбировать анионы.

Таблица 3.4 Значения *pH* изоэлектрической точки некоторых природных веществ

SiO_2 (кварц)	2,0
SiO_2 (гель)	1,0-2,5
$Al(OH)_3$ (гиббсит)	~9
$FeO(OH)$ (гетит)	6-7
$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$	6,9
MnO_2	2
каолинит	~3-5
монтмориллонит	<2,5

В природе основными сорбентами могут быть минералы и вещества, которые, во-первых, обладают высокой удельной поверхностью, а, во-вторых, достаточно широко распространены в природе. Этим условиям удовлетворяют глинистые минералы и некоторые органические вещества, например, торф и каменный уголь.

По величине обменной емкости глинистые минералы разделяются на три группы:

- минералы с максимальной обменной емкостью (более 80 мг-экв/100 г): минералы группы монтмориллонита.
- -минералы со средней емкостью обмена (15-80 мг-экв/100 г): гидрослюды (иллит)
- минералы с минимальной емкостью обмена (<15 мг-экв/100 г): группа каолинита.

Причины такого различия в обменной емкости минералов глин заключаются в их кристаллохимических особенностях. Монтмориллонит обладает трехслойной решеткой типа 2:1. Поперечная электростатическая связь между отдельными слоями монтмориллонита ослаблена, поэтому его решетка подвижна, а внутренняя поверхность доступна для ионов разного заряда и воды. Поэтому удельная поверхность монтмориллонита велика, при этом 80 % обменных позиций приходится на межслоевую внутреннюю поверхность и только 20 % - на внешнюю. Минералы группы гидрослюдов имеют менее подвижную 2-х слойную решетку, скрепленную катионом калия, поэтому и их сорбционные возможности меньше. Минералы каолиновой группы имеют прочносвязанную двухслойную 2-х слойную решетку типа 1:1. У этих минералов имеется только внешняя поверхность сорбции, вследствие чего их обменная емкость сравнительно невелика.

В очень кислой среде глинистые минералы и гели гидроокислов железа и алюминия могут сорбировать анионы. Такие условия могут создаваться в зонах окисления сульфидных месторождений, когда гидролиз сульфатов металлов, образующихся при окислении их сульфидов, снижает pH подземных вод до 2-3. В этих условиях активно сорбируются молибден, вольфрам, селен и др., находящиеся в растворе в виде анионов соответствующих кислот: $HMoO_4^-$, HWO_4^- , $HsSeO_4^-$.

Комплексообразование уменьшает концентрацию катионов, способных к обмену, а также может приводить к десорбции катиона из сорбента в присутствии лиганда-комплексообразователя. Поэтому, в присутствии органических веществ, с которыми тяжелые металлы образуют подвижные комплексные соединения, интенсивность сорбционных процессов снижается (табл. 3.5).

Таблица 3.5 Изменение коэффициента сорбции тяжелых металлов пылевыми песками в зависимости от содержания ФК (по Л.М. Фокиной)

Содержание ФК, мг/дм ³	Значения коэффициента сорбции тяжелых металлов						
	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Cd^{2+}	Mn^{2+}	Hg^{2+}
0	>20	12	4,91	4,55	3,55	3,17	1,56
50	4,81	1,72	2,79	2,18	5,2	3,84	1,1

Видно, что в присутствии ΦK коэффициент сорбции существенно снижается от 1,5 раз для катионов ртути до 2-4 раз для прочих металлов, приведенных в таблице. Максимально этот процесс выражен для катионов свинца и меди.

Интенсивность сорбционных и ионообменных процессов различна в разных вертикальных зонах земной коры. Она максимальна в корах выветривания и в верхних горизонтах осадочных пород, содержащих пластичные глины. В верхних горизонтах земной коры происходит постоянное обновление и образование новых сорбентов с высокими сорбционными свойствами (новообразованные глины, гидрооксиды железа и марганца, карбонаты кальция и др.). Реальная сорбционная емкость этих новообразований может быть очень велика (до $n \cdot 10^2$ мг-экв/100 г). Поэтому в верхних водоносных горизонтах геохимическое влияние сорбционных и ионообменных процессов на формирование химического состава подземных вод (особенно их микрокомпонентного состава) достаточно велико. Например, ионообменные процессы – одна из основных причин геохимической трансформации HCO_3-Ca вод в воды HCO_3-Na состава.

В нижних водоносных горизонтах, содержащих напорные минерализованные воды и рассолы, многие гидрогеохимические системы находятся в состоянии химического равновесия, градиенты химического потенциала в таких системах отсутствуют. Сорбционная емкость первичных сорбентов и ионообменников в этих ситуациях уже заполнена или уменьшена в следствие катагенных преобразований (трансформация глинистых минералов). Из новых сорбентов в глубоких горизонтах (в зоне катагенеза на глубине 2-3 км) образуются только *цеолиты* – водные алюмосиликаты кальция и натрия из подкласса каркасных силикатов, наиболее распространенным из которых является ломонтит (Са-цеолит).

3.4 Влияние биохимических процессов на химический состав природных вод

Активная жизнедеятельность хемотрофных микроорганизмов в подземных водах – один из важнейших факторов формирования их химического состава. Эти микроорганизмы в гидросфере распространены всюду, где условия концентрации и температуры растворов допускают возможность их существования.

Хемотрофные микроорганизмы, используют для своей жизнедеятельности энергию химических реакций. Энергию, необходимую для жизнедеятельности, микроорганизмы получают в процессе переноса электронов от веществ с большей электроотрицательностью к веществам с меньшими её величинами. Катализаторами этих реакций являются ферменты бактерий. С помощью своих ферментов, микроорганизмы способны во много раз ускорять окислительно-восстановительные реакции в системе «вода-порода».

Таким образом, бактерии не осуществляют какие-то реакции, которые в принципе невозможны в стерильных условиях, но они многократно ускоряют протекание некоторых химических реакций, которые в условиях нормальных температур и давлений практически неосуществимы, потому что идут крайне медленно. Это относится к окислению сульфидов металлов, переводу сульфатной серы в сульфидную, синтезу аммиака, который в промышленности осуществляется в условиях высоких значениях температуры и давления, и др.

Осуществление жизнедеятельности бактерий возможно в двух видах бактериального сообщества: в виде *планктона* в водной среде и в виде *биопленки* на твердом субстрате.

Протекание биохимических реакций связано с некоторыми ограничениями, т.е. с выполнением условий при которых возможна бактериальная деятельность.

1. Интервал температур от 0 до +100°C, при этом жизнедеятельность бактерий существенно подавляется при температуре менее +4°C и более +80°C.
2. Минерализации воды не более 200-250 г/дм³
3. Наличие элементов с переменной валентностью, т.к. все биохимические реакции являются окислительно-восстановительными.
4. Большинство бактерий лучше всего развиваются в пределах *pH* 6-7,5, но имеются бактерии, выживающие и в сильноокислых (*pH*<2), и в сильнощелочных средах (*pH*>10)
5. Кроме того, следует помнить, что все биохимические реакции происходят только в воде, т.е. влажность среды не должна быть меньше 85-90 %.
6. Отмечено угнетающее влияние на рост бактерий некоторых катионов, среди которых в первую очередь следует назвать алюминий, серебро, ртуть, медь и свинец.

Наиболее важными биохимическими процессами в подземных водах являются:

- 1) биогенная генерация CO₂,
- 2) реакции изменения соединений серы (сульфофикация и сульфаторедукция).
- 3) реакции изменения соединений азота (нитрификация и денитрификация).
- 4) метанообразование,
- 5) водородоредукция.

1. Биогенная генерация CO₂, т.е. окисление углерода ($C+O_2=CO_2$) – наиболее широко распространенный биохимический процесс, непосредственно влияющий на химический состав подземных вод. Этот процесс широко распространен как в приповерхностных условиях, так и в глубоких горизонтах, особенно при микробиологическом разрушении органических веществ нефтяного ряда. При любом изменении содержания CO₂ (потреблении

или выделении его живым веществом) происходит сдвиг так называемого карбонатного равновесия, в результате которого происходит растворение или, наоборот, выпадение в осадок карбонатов.

2. Процессы преобразования соединений серы (сульфофикации и сульфаторедукции) представляют собой важнейшие этапы круговорота серы в природе.

а) Процесс сульфофикации характерен для аэробных условий и происходит по схеме:



или



при недостатке кислорода.

Этот же процесс характерен для зон окисления сульфидных минералов:



В результате понижается pH природных вод (до $pH < 2$), в следствие гидролиза сульфатов железа, увеличивается окислительно-восстановительный потенциал (до +860 мВ) и в водах возрастает содержание сульфат-иона.

Окисление сероводорода характерно для вулканических областей, где в поверхностные воды (озера) разгружаются глубинные воды, содержащие сероводород. При этом по подсчетам микробиологов, серные бактерии «перерабатывают» поступающий сероводород с такой интенсивностью, что вырабатывают до 2 т/сут H_2SO_4 с 1 га водной поверхности.

Известен случай произошедший в 70-х годах XX в при прокладке Киевского метро. Для проведения работ понадобилось закачивать в водонасыщенные породы сжатый воздух. В результате оживились аэробные сероокисляющие бактерии, которые до этого находились в угнетенном состоянии. Начался интенсивный процесс окисления сульфидов с образованием серной кислоты. В результате pH подземных вод очень быстро (за 2-3 месяца) понизился до 2-3, что вызвало сильнейшую коррозию подземного оборудования.

Наиболее характерные примеры природных аэробных процессов: окисление сероводорода глубоких и термальных вод при их выходе на поверхность; окисление сульфидов металлов в месторождениях.

б) Процесс сульфаторедукции проходит в анаэробных условиях и заключается в восстановлении окисленных форм серы (SO_4^{2-}) до H_2S . Чисто химическое разложение сульфатов происходит только в высокотемпературных ($t > 200^\circ C$) условиях (большие глубины, районы современного вулканизма), однако сульфатредуцирующие бактерии способны проводить эти реакции в условиях нормальных температур и давлений.

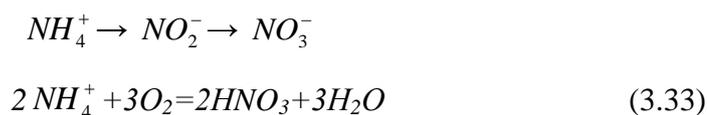
В процессе сульфаторедукции восстановителем может быть водород или органическое вещество по реакциям (2.6) и (2.7)

Процесс сульфаторедукции может идти при температурах от 0 до +80°C и имеет важнейшее значение для формирования химического состава пластовых вод. Его геохимическим следствием является удаление сульфатов из подземных вод, образование углекислого газа, сероводорода и сульфидов металлов.

Примеры природных биохимических анаэробных процессов: восстановление сульфатов поверхностных вод в болотах, под свалками, при закачке поверхностных вод, содержащих растворенные сульфаты в глубокие водоносные горизонты, лишенные кислорода.

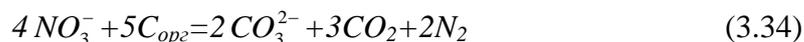
3. Преобразование соединений азота не характерно для природных грунтовых и поверхностных вод, т.к. в них содержится незначительное количество азотистых соединений азота. Азот атмосферы мало растворим в воде, а хорошо растворимые нитратные соли (результат усвоения воздушного азота клубеньковыми бактериями) образуются в небольших количествах и очень быстро потребляются растениями. Поэтому значительные содержания нитратов характерны для вод, загрязненных азотными удобрениями, а растворенный аммоний характерен в основном для вод, загрязненных навозными стоками. Природный аммоний встречается в водах нефтяных месторождений, где он образуется при разложении азотсодержащих соединений нефти, а также в некоторых термальных водах.

Процесс нитрификации заключается в аэробном бактериальном окислении аммония до нитрата:



Нитрифицирующие микроорганизмы развиваются в присутствии кислорода, поэтому их действие наиболее активно в самых верхних водоносных горизонтах, содержащих кислородные воды.

Процесс денитрификации характерен для восстановительных условий, т.е. для бескислородных вод глубоких горизонтов осадочных бассейнов и заключается в восстановлении бактериями нитратов с образованием свободного азота.



Денитрифицирующие микроорганизмы наиболее активно развиваются в бескислородных подземных водах, начиная с $Eh +200$ мВ.

На деятельность денитрифицирующих микроорганизмов большое влияние оказывает температура. Так, при $t < 5^\circ C$ деятельность этих микроорганизмов подавляется и нитраты

(загрязнение минеральными удобрениями) быстро продвигаются в зоне аэрации до грунтовых вод, если в ней существуют такие температурные условия. При температуре около 20°C денитрифицирующие микроорганизмы наиболее активно восстанавливают нитраты, переводя их в газовую фазу (азот, углекислый газ) уходящую из раствора. Поэтому на движение нитратов в зоне аэрации к грунтовым водам накладывается микробиологический барьер.

Таким образом, наиболее характерными природными биохимическими процессами преобразования азотных соединений являются: а) окисление вод, содержащих растворенный аммоний (навозные стоки, воды, формирующиеся под полигонами твердых бытовых отходов (ПТБО) аэробными бактериями, с образованием нитратов, потребляемых растениями; б) восстановление «излишков» нитратов, вносимых с удобрениями, анаэробными бактериями с образованием свободного азота, уходящего в из раствора.

4. Для глубоких горизонтов характерен процесс метанообразования, осуществляемый метанообразующими бактериями за счет разложения жирных кислот, а также взаимодействия водорода и CO_2 :



Этот же процесс может протекать в поверхностных условиях, где локально создаются восстановительные условия (болота). В бескислородных болотных условиях образуется так называемый «болотный газ», легко загорающий от спички, в составе которого преобладает метан (см. 2.2) Газовый состав болотных вод отражает анаэробные процессы метанового брожения в глубоких слоях торфяной залежи.

Образование метана также наблюдается в зимнее время в замерзающих водоемах, где подо льдом создаются анаэробные условия.

Установлено, что аналогичный процесс происходит в газовых хранилищах, если в них хранят водород. На многих зарубежных хранилищах водорода, которые в силу технических причин содержат всегда не менее 3-5% CO_2 , отмечено значительное сокращение исходного содержания H_2 , вследствие образования биогенного метана.