

М. Г. ВАЛЯШКО

РОЛЬ РАСТВОРИМОСТИ В ФОРМИРОВАНИИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРИРОДНЫХ ВОД *

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 8 III 1954)

Распространенность элементов в земной коре определяет главные компоненты природных вод, растворимость же соединений, образованных главными компонентами, играет определяющую роль в формировании химического состава природных вод. Роль растворимости становится особенно ясной при рассмотрении химического состава вод различной степени минерализации.

На рис. 1 (на вклейке) представлена относительная роль отдельных ионов в формировании солевого остатка природных вод различной степени минерализации. По оси абсцисс отложен логарифм минерализации; по оси ординат — весовое процентное содержание данного иона в солевом остатке воды.

При построении этих графиков нами использованы анализы природных вод различных генетических групп и различной степени минерализации, опубликованные в сводках (1-4) или разбросанные в литературе, имевшейся в нашем распоряжении. Таким образом, большой фактический материал, использованный для построения графиков, позволяет считать, что в них осреднены все отдельные и частные влияния и на этом материале можно выяснить зависимость химического состава от минерализации.

На рис. 1 а дана зависимость роли анионов кремневой кислоты HPO_4' в формировании солевого остатка вод различной минерализации CaSiO_3 , SiO_2 и CaHPO_4 — соединений, образованных данными ионами с главными катионогенными элементами. Как видно, кремнекислота играет заметную роль в формировании сухого остатка природных вод с минерализацией в несколько сотых процента. Дальше роль SiO_3 все больше и больше падает и в сколько-нибудь минерализованных водах SiO_3 играет ничтожную роль.

Снижение роли SiO_3 начинается с момента достижения растворимости соединения, образованного данным ионом и наиболее распространенным элементом противоположного знака. В данном случае — солей кальция и магния, а также и самой SiO_2 , поскольку силикаты хорошо гидролизуются. По опытам И. И. Феофаровой (цитируем по В. А. Ковда (6)), осаждение из раствора CaSiO_3 наступает при концентрации SiO_3 100 мг/л, а в присутствии магния осаждение начинается при содержании SiO_3 60—70 мг/л. Здесь ограничивающая роль растворимости, как мы видим, проявляется весьма четко.

Этот же график показывает, что HPO_4' сколько-нибудь заметную роль также играет только в самых разбавленных водах. Принимая миграционную форму фосфата HPO_4' (5), мы должны ожидать, что

* В обработке фактического материала принимал участие Я. И. Тычино.

пределом накопления фосфат-ионов в растворе должна быть растворимость CaHPO_4 . Действительно, небольшая доля фосфат-иона по достижении водами этого предела еще более падает и продолжает держаться на весьма низком уровне во всех более минерализованных водах.

Однако роль растворимости в накоплении фосфат-ионов в растворе не столь отчетлива, как при кремнекислоте, поскольку их накоплению в растворе препятствует еще один весьма существенный фактор — живое вещество, обладающее способностью практически полностью извлекать ионы фосфата из природных вод.

На рис. 1 б представлена зависимость относительной роли ионов CO_3 (HCO_3) и Ca^{++} от общей минерализации воды. Рассмотрение этого графика показывает, что ионы CO_3 (HCO_3) удерживаются в качестве преобладающего аниона приблизительно до 0,1% — границы пресных и солоноватых вод. Такое поведение этих ионов обусловливается растворимостью кальциевых и магниевых карбонатов и бикарбонатов в водах земли. В некоторых случаях карбонаты продолжают играть заметную роль в формировании солевого остатка природных вод и высокой минерализации. Это говорит о существовании таких условий, когда растворимость кальциевых и магниевых карбонатов не ограничивает накопления в растворе ионов CO_3 и HCO_3 .

Поведение кальция во многом аналогично поведению ионов CO_3 и HCO_3 . Накопление его в растворе также ограничивается растворимостью его карбонатов и бикарбонатов. Однако и здесь наблюдаются воды, в которых содержание кальция удерживается достаточно большим при высокой общей минерализации. Это указывает на существование условий, когда ограничивающая роль растворимости карбонатов кальция не препятствует его дальнейшему накоплению.

Как следует из приведенного, ионы карбонатов и ионы кальция являются как бы антагонистами — присутствие одного ограничивает накопление в растворе другого. Большая распространенность иона кальция является серьезным препятствием накоплению карбонатов в природных водах.

Роль живого вещества в миграции Ca^{++} и карбонат-ионов весьма велика. Однако влияние живого вещества на эти два компонента, так же как и на SiO_2 , меньше сказывается, благодаря, с одной стороны, широкой распространенности упомянутых элементов и легкой их доступности живому веществу, а с другой — тому весьма интересному свойству организмов строить свои скелеты из веществ, близких по растворимости к насыщению. Эти компоненты (SiO_2 , Ca^{++} , CO_3) идут именно на построение скелетов и, следовательно, живое вещество будет только подчеркивать подмеченную зависимость роли данного иона в формировании солевого состава природной воды от растворимости соединений, образованных главными ионами (?).

На рис. 1 в представлена зависимость относительной роли ионов SO_4 и магния от общей минерализации воды. Как следует из этого графика, ионы SO_4 при дальнейшем росте минерализации воды сохраняют преобладающую роль до границы солоноватых и соляных вод (3,5%) и как бы сменяют карбонатные ионы при дальнейшем росте минерализации от вод пресных к соляным. Роль сульфатов заметно снижается после достижения предела растворимости гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), являющегося наименее растворимым сульфатом из всех, образованных главными катионогенными элементами.

Весьма своеобразна роль магния в формировании солевого остатка природных вод. Появляясь на самых ранних стадиях минерализации до 10% от суммы солей (большей частью меньше, около 3—5%),

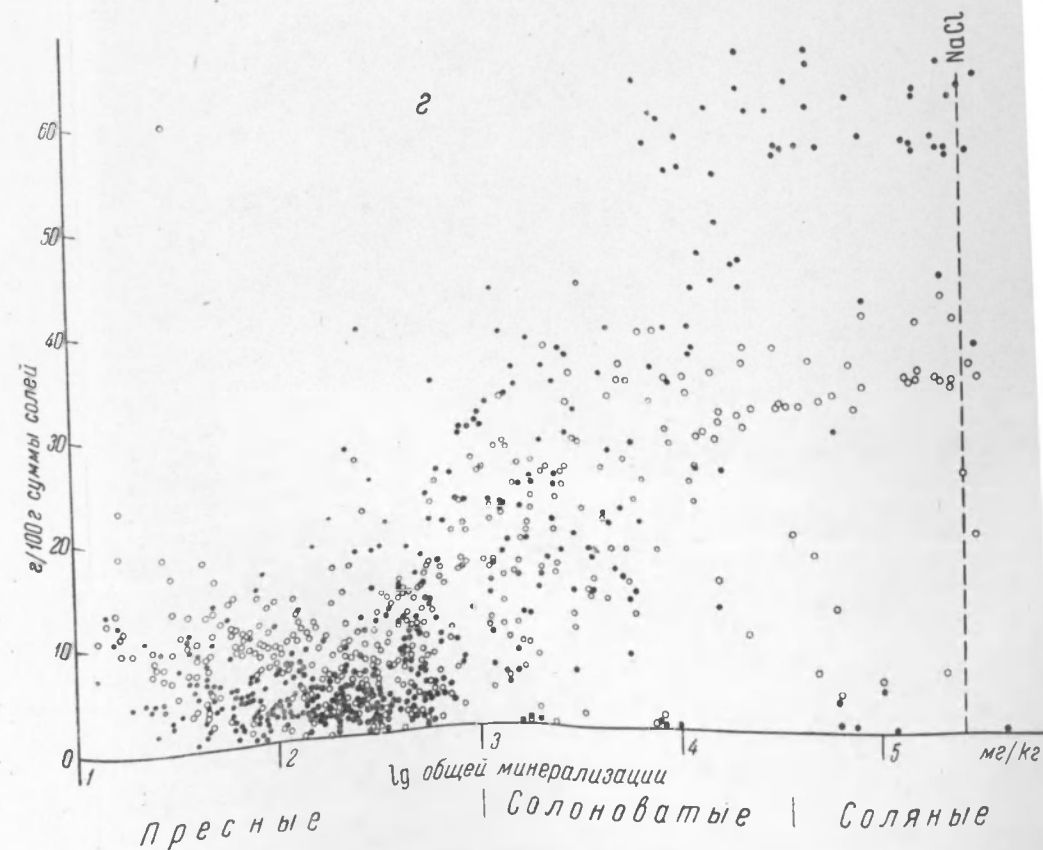
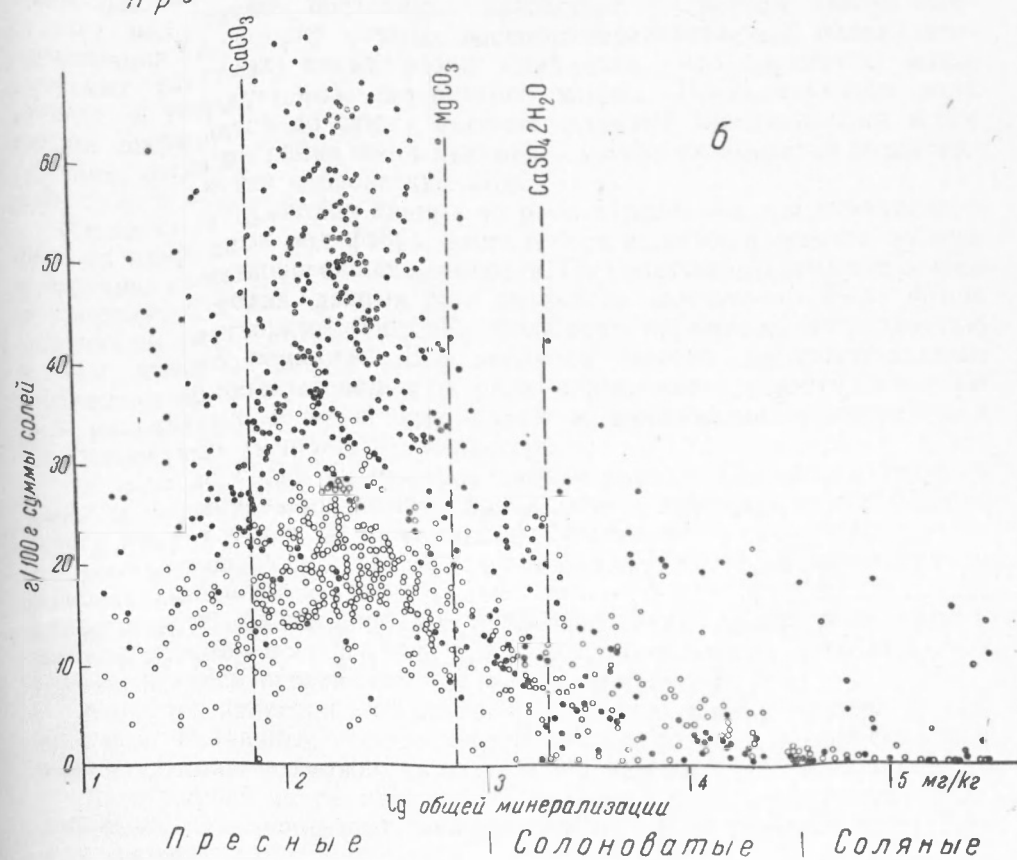
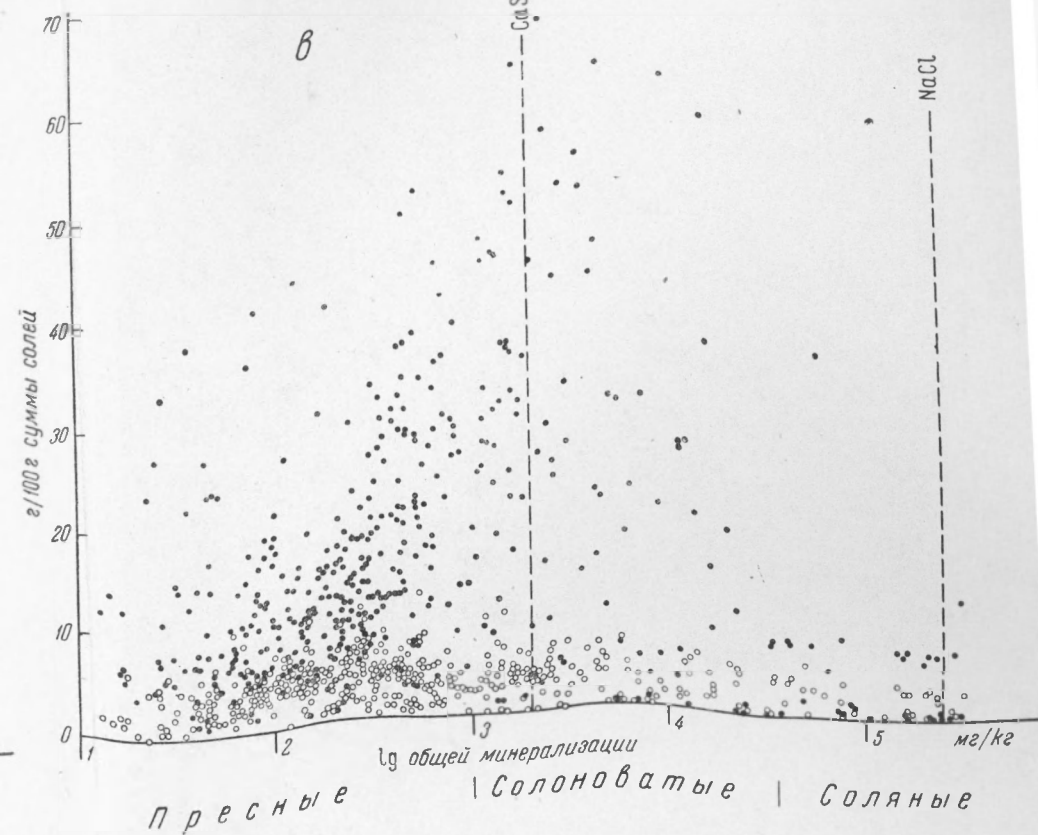
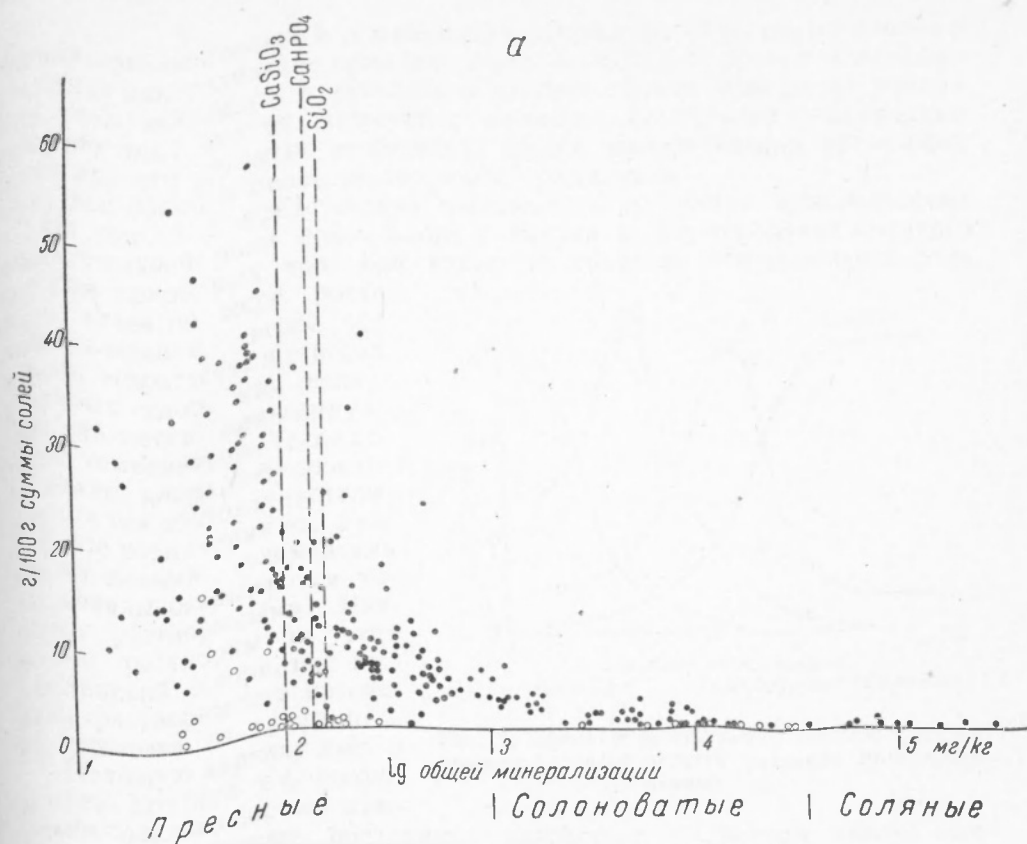


Рис. 1. Относительное (весовое) содержание отдельных компонентов в сухом остатке природных вод в зависимости от минерализации. а — относительное содержание SiO_2 (точки), H_2SiO_3 (кружочки); б — относительное содержание CO_3 (точки), Ca^{++} (кружочки); в — относительное содержание SO_4 (точки), Mg^{++} (кружочки); г — относительное содержание Cl^- (точки), Na (кружочки)

магний приблизительно в тех же долях удерживается до самых высоких степеней минерализации природных вод, несмотря на резкое изменение при этом анионного и катионного состава. Такое поведение магния вызвано тем, что он образует с анионами, постепенно сменяющимися один другого по мере возрастания общей минерализации природных вод, все более и более растворимые соединения.

На рис. 1 з представлена зависимость от общей минерализации относительной роли ионов хлора и натрия в формировании солевого остатка природных вод. Как видно из графика, относительная роль иона хлора по мере роста минерализации воды все время возрастает, и в водах соляных хлор, как правило, является преобладающим компонентом. Такое поведение хлора обуславливается тем обстоятельством, что все соединения его с катионогенными элементами III декады оказываются хорошо растворимыми. Наименее растворим из этих соединений хлористый натрий, растворимость которого показана на графике.

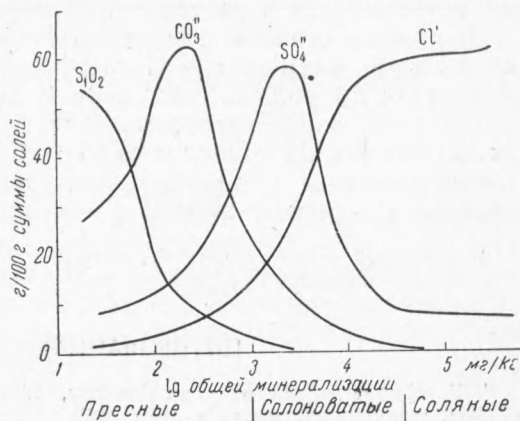


Рис. 2. Смена роли отдельных анионов в формировании солевого остатка различно минерализованных вод

Похожую картину дает и натрий. Его роль в формировании солевого состава при-

родных вод также постепенно возрастает с ростом общей минерализации и только в самых высокоминерализованных водах (эвтонических рассолах) снова резко снижается, что связано с выпадением в твердую фазу хлористого натрия. Преобладающая роль натрия сохраняется до самых высоких степеней минерализации в тех случаях, когда миграция ионов кальция и магния оказывается подавленной, т. е. в случае карбонатных вод.

Мы здесь не приводим данных по роли в формировании химического состава природных вод фтора, азота и бора из анионогенных и железа и марганца из катионогенных элементов. По содержанию этих элементов в природных водах данных еще далеко не достаточно. Роль фтора ограничена растворимостью CaF_2 . Роль азота ограничена потребностью в нем живого вещества. Бор является широко распространенным элементом природных вод. Его роль ограничивается растворимостью его кальциевых и магниевых солей и некоторыми специфическими особенностями химического характера.

Железо по своей распространенности должно играть выдающуюся роль в формировании химического состава природных вод. Однако этому препятствует на поверхности земли его легкая окисляемость кислородом воздуха в трехвалентную форму, соли же последней не миграционноспособны из-за весьма низкой растворимости продуктов гидролиза. В бескислородных условиях недр земли роль железа должна заметно повышаться, что в действительности и наблюдается, однако и здесь ограничивается появлением сульфидов.

Марганец является широко распространенным компонентом природных вод. Различные степени окисления являются основным фактором, определяющим возможность накопления марганца в природных водах.

Разобранный здесь материал позволяет сделать ряд весьма существенных для понимания закономерностей формирования природных вод заключений.

1. Постепенное повышение минерализации природных вод осуществляется за счет появления в растворе более растворимых соединений, образованных главными ионами.

2. Если рассматривать более минерализованную воду как продукт изменения во времени пресной воды, то в процессе такого развития отдельные ионы оказываются различно устойчивыми, и их роль в формировании химического состава солевого остатка природных вод меняется (см. рис. 2).

Для главных аниогенных элементов можно установить следующий ряд устойчивости в растворенном состоянии: P, Si, C, S, Cl.

Для катиогенных элементов такой ряд установить труднее, так как главные элементы — K, Mg, Na и Ca — являются характерными элементами природных вод всех степеней минерализации. Наименее устойчивым из перечисленных является по ряду причин калий. Магний, как мы видели, мало меняет свою относительную роль в формировании солевого остатка природных вод различной минерализации. Кальций и натрий оспаривают первое и командное место.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт галургии

Поступило
24 II 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. Clark, Data of Geochemistry, Washington, 1924. ² О. А. Алекин, Тр. Гос. гидрологич. инст., в. 10 (1948). ³ О. А. Алекин, там же, в. 15 (1949). ⁴ О. А. Алекин, там же, в. 22 (1951). ⁵ О. А. Алекин, Общая гидрохимия, М., 1948. ⁶ В. А. Ковда, Происхождение и режим засоленных почв, 1, Изд. АН СССР, 1946. ⁷ А. П. Виноградов, ДАН, 27, № 3 (1940).