Доклады Академии наук СССР
1955. Том 102, № 2

ГЕОХИМИЯ

М. Г. ВАЛЯШКО

ОСНОВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТИПЫ ВОД И ИХ ФОРМИРОВАНИЕ

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 2 I 1955)

В нашей работе ([1]) было показано, что при формировании химического состава природных вод распространенность элемента определяет вероятность встречи воды и этого элемента, а его растворимость обусловливает устойчивость данного иона в растворенном состоянии.

В известной мне литературе ближе всего к таким выводам подходил Г. А. Максимович ([2]), который указал на связь состава вод с растворимостью. Роль некоторых главных соединений в формировании химического состава природных вод отмечалась С. А. Щукаревым ([3]).

Собранный материал ([1]) с достаточной убедительностью говорит о существовании определенной закономерности изменения состава вод с их минерализацией. Ряд весьма интересных данных мы находим по этому вопросу в монографиях В. А. Ковда ([4, 5]), отмечающего также роль растворимости, в частности кремневых солей кальция и магния в накоплении кремневой кислоты в растворе.

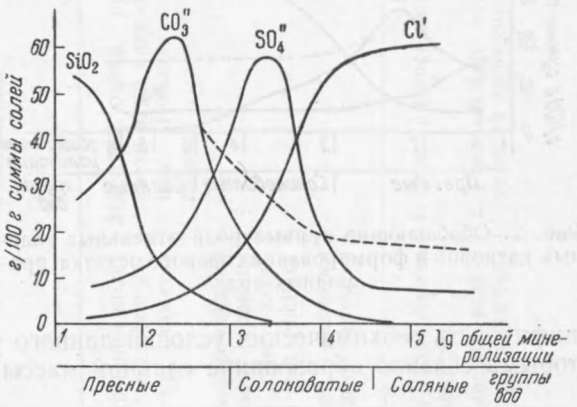


Рис. 1. Обобщающие кривые роли отдельных главных анионов в формировании солевого остатка природных вод

Химическая классификация природных вод по относительному содержанию отдельных компонентов непоказательна и принципиально неправильна, так как такая классификация будет всегда в той или иной степени отражать только что отмеченную закономерность изменения состава с минерализацией. Кремневые воды мы всегда будем находить только в группе самых мало минерализованных вод, гидрокарбонатнокальциевые воды будут всегда пресными, хлормагниевые воды всегда будут водами с самой высокой минерализацией и т. п. Специфичность процесса формирования воды не всегда при этом может быть уловлена. Труднее всего создать рациональную классификацию для наименее минерализованных вод ввиду большого разнообразия их состава. Для группы соляных и солоноватых вод такая классификация вполне обоснована и вытекает из анализа данных о роли отдельных ионов в формировании химического состава природных вод различной минерализации ([1]).

Детальный анализ показывает, что, помимо основного направления обобщающих кривых, для ионов CO_3'' и Ca'' намечаются две побочные ветви (см. рис. 1 и 2).

Для иона CO_3'' (рис. 1) все точки состава, определяющие положение

пунктирной кривой, относятся к водам карбонатного типа (содовым). Для иона $Ca^{\cdot\cdot}$ положение пунктирной ветви определяется точками состава вод, относящихся к хлоридному типу, или, иначе, к хлоркальциевым водам. Основная масса точек, обобщенных сплошными линиями, принадлежит к водам сульфатного типа.

Таким образом, основными типами природных вод (если не считать относительно редких среди этих степеней минерализации кислых вод) будут: карбонатный, сульфатный (с двумя подтипами) и хлоридный.

Принадлежность природной воды к одному из основных химических типов может быть определена вычислением солевого состава и соответствующих коэффициентов метаморфизации ([6–9]) или же из соотношения эквивалентов ионов. В последнем случае удобно пользоваться коэффициентами K_{n_1}, K_{n_2}, K_{n_3}, K_{n_4}, значение которых для отдельных химических типов вод приведено в табл. 1.

Эти три основных химических типа взаимно связаны и могут переходить один в другой под влиянием процессов метаморфизации:

Карбонатный $\rightleftarrows$ сульфатный $\rightleftarrows$ хлоридный.

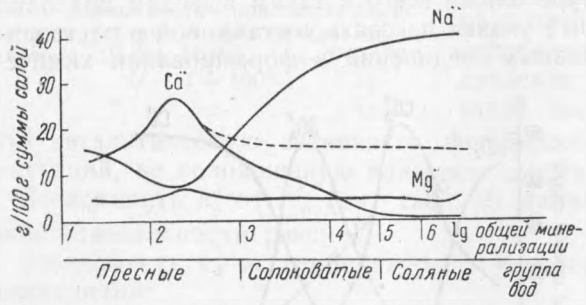


Рис. 2. Обобщающие кривые роли отдельных главных катионов в формировании солевого остатка природных вод

В настоящий период существования Земли наиболее распространенным является сульфатный тип вод; карбонатный и хлоридный оказываются менее распространенными ([8]).

Процессы формирования вод каждого из основных химических типов или перехода одного основного типа в другой являются главными процессами, в которых проявляется специфичность геохимических условий данного участка земной коры и с которыми связано образование главной массы осадочных пород.

Таблица 1

Тип	Подтип	$K_{n_1} = \frac{Э_{CO_3''} + Э^{*}_{HCO_3'}}{Э_{Ca^{\cdot\cdot}} + Э_{Mg^{\cdot\cdot}}}$	$K_{n_2} = \frac{Э_{CO_3''} + Э_{HCO_3'} + Э_{SO_4''}}{Э_{Ca^{\cdot\cdot}} + Э_{Mg^{\cdot\cdot}}}$	$K_{n_3} = \frac{Э_{SO_4''}}{Э_{Ca^{\cdot\cdot}}}$	$K_{n_4} = \frac{Э_{CO_3''} + Э_{HCO_3'}}{Э_{Ca^{\cdot\cdot}}}$
Карбонатный	—	> 1	$\gg 1$	$\gg 1$	$\gg 1$
Сульфатный	Сульфатно-натриевый . .	< 1	> 1	$\gg 1$	$\gtrless 1$
	Сульфатно-магниевый .	$\ll 1$	$\ll 1$	$\gg 1$	$\gtrless 1$
Хлоридный		$\ll 1$	< 1	< 1	< 1

* Здесь $Э$ обозначает содержание эквивалентов того иона, который указан в индексе.

Таблица 2

Основные химические типы вод, условия их устойчивости и зоны распространения на поверхности и в недрах Земли

	Основные химические типы вод	Карбонатный	Сульфатный	Хлоридный
Условия устойчивости	Подвижность кальция	Ограниченная подвижность кальция	Нормальная для обычных (средних) условий поверхности Земли подвижность кальция	Повышенная подвижность кальция
	Изменение климата, содействующее переходу основного химического типа вод в другой	Усыхание →	Усыхание → ← Увлажнение	← Увлажнение
Распространение	На поверхности Земли	1. Область распространения полевошпатовых пород, полевошпатовые пески во всех климатических районах 2. Северная зона выщелачивания (например, северная граница каштановых почв) при увлажняющемся климате (рассоление) 3. Иловые воды при развитии сульфатредуцирующих бактерий	Мировой океан, прибрежные области всех климатических районов. Подавляющая часть вод суши	1. Как представитель крайних степеней метаморфизации сульфатных вод в сухом климате 2. При повышении роли глинистого вещества (в сухом климате) 3. Участки с активной связью с глубинными водами
	В недрах	1. Зона интенсивного водообмена при хорошей промытости 2. Участки с интенсивным развитием сульфатредуцирующих бактерий	1. Зона интенсивного водообмена 2. Главный тип вод зоны затрудненного водообмена	1. Нижние части зоны затрудненного водообмена 2. Зона весьма затрудненного водообмена (застойные воды недр)

Основным фактором, обусловливающим формирование того или иного химического типа природных вод, является кальций и его миграционная способность в данных условиях. Эту его роль определяет широкая распространенность Ca и его способность с главными анионогенными элементами давать соединения весьма различной растворимости: от ничтожно растворимых ($CaSiO_3$, $CaHPO_4$, $CaCO_3$) до хорошо растворимых ($CaCl_2$).

При большой подвижности кальция мы наблюдаем, что состав природных вод стремится к хлоридному типу (хлоркальциевому), являющемуся в этих условиях наиболее устойчивым. Миграционная способность ионов CO_4'', HCO_3' и SO_4'' в этих условиях оказывается подавленной. Наоборот, при ограниченной подвижности кальция получает развитие карбонатный тип вод (щелочные, содовые воды). Миграционная способность магния, так же как и кальция, оказывается подавленной. Натрий и калий являются в этих условиях превалирующими катионами.

При нормальной для обычных (средних) условий поверхности Земли подвижности кальция наиболее устойчивым является сульфатный тип вод, являющийся, как мы видели, промежуточным между карбонатным и хлоридным типом. В зависимости от конкретной геохимической обстановки в данном месте сульфатный тип постепенно метаморфизуется в хлоридный (метаморфизация в прямом направлении) или в карбонатный (метаморфизация в обратном направлении). При метаморфизации в прямом направлении карбонатный тип воды может переходить в сульфатный, а при метаморфизации в обратном направлении хлоридный тип — в сульфатный.

Разобранная в сообщении ([1]) смена устойчивости отдельных ионов дана для средних условий поверхности Земли, т. е. для наиболее распространенного химического типа вод — сульфатного.

Обстановка большой подвижности кальция наблюдается в областях засушливого климата, в недрах земли и др. и приводит обычно к появлению высокоминерализованных вод ([11]).

Обстановка низкой подвижности кальция наблюдается в областях обильного увлажнения, где получает большую подвижность кремневая кислота, связывающая главную часть кальция (и магния) и препятствующая миграционной активности последних *. Все сказанное можно резюмировать схемой, изображенной в табл. 2.

Поступило
23 XI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. Г. Валяшко, ДАН, **99**, № 4 (1954). [2] Г. А. Максимович, ДАН, **45**, № 6 (1942). [3] С. А. Щукарев, Тр. Гос. центр. инст. курортологии, **5** (1934). [4] В. А. Ковда, Тр. Почв. инст. им. В. В. Докучаева, **22**, в. 1 (1940). [5] В. А. Ковда, Происхождение и режим засоленных почв, **1**, Изд. АН СССР, М.—Л., 1946. [6] М. Г. Валяшко, Тр. VI Менделеевск. съезда, **2**, в. 1, 1935. [7] М. Г. Валяшко, Методика физико-химического исследования соляных озер, М.—Л., 1935. [8] М. Г. Валяшко, ЖПХ, **22**, в. 7 (1939); ДАН, **23**, № 7 (1939). [9] М. Г. Валяшко, Тр. Всесоюзн. н.-и. инст. галургии, в. 23 (1952). [10] В. А. Сулин, Воды нефтяных месторождений, М.—Л., 1935. [11] В. А. Сулин, Условия образования, основы классификации и состав природных вод, ч. 1, Изд. АН СССР, М.—Л., 1948.

* Аналогичные условия большой подвижности кремния наблюдаются и в случае выветривания полевошпатовых пород (независимо от климата), что приводит к распространению в этих областях вод карбонатного типа.