

James I.Drever

University of Wyoming

THE
GEOCHEMISTRY
OF
NATURAL WATERS

PRENTICE-HALL, INC.,
Englewood Cliffs, N.J. 07632

Дж. Драйвер

Геохимия природных вод

Перевод с английского

канд. геол.-мин. наук Л.Н. Барабанова

и канд. хим. наук Г.А. Соломина

под редакцией

д-ра геол.-мин. наук С.И. Смирнова

Драйвер Дж.

Геохимия природных вод: Пер. с англ. — М.: Мир, 1985. — 440 с., ил.

Монография Дж. Драйвера (США) посвящена геохимическим проблемам, связанным с изучением всех генетических типов природных вод (речных, озерных, морских, подземных), и содержит как известные теоретические положения геохимии вод, так и их приложение к конкретной природной обстановке с описанием большого числа примеров. Дана характеристика процессов формирования химического состава вод, процессов растворения, ионного обмена. Рассматриваются возможности математического моделирования геохимических процессов, связанных с природными водами.

Для гидрогеологов, гидрохимиков, геохимиков, гидрологов, океанологов, пимнологов, а также преподавателей и студентов этих специальностей.

Редакция литературы по геологии

Джеймс Драйвер

ГЕОХИМИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД

Научный редактор Н.А. Никишина, младший редактор Е.В. Шпикалова.

Художник Д.А. Аникеев, художественный редактор А.Я. Мусин.

Технический редактор Т.А. Алюлина, корректор Н.В. Башкирева.

ИБ № 3895

Подписано к печати 5.02.85. Формат 60 × 90^{1/16}. Бумага офсетная № 1.

Печать офсетная. Объем 13,75 бум.л. Усл.печ.л. 27,50.

Усл. кр.-отт. 27,50. Уч.-изд. л. 29,91. Изд. № 5/2900. Тираж 1740 экз.

Зак. № 278 Цена 4 р. 80 к.

Набрано в издательстве "Мир" на участке оперативной полиграфии

129820, ГСП, Москва, 1-й Рижский пер., 2

Тульская типография Союзполиграфпрома при Государственном комите-

те СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.

300600, Тула, проспект им. В.И. Ленина, 109.

Д 1904060000—027
041(01)—85 123—84, ч. 1

© 1982 by Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J. 07632

© Перевод на русский язык, "Мир", 1985

Предисловие редактора перевода

Представления и методы точных наук и прежде всего химической термодинамики, физико-химической и особенно физической кинетики (в широком смысле этого слова) приобретают с каждым годом все большее значение для геохимии природных вод, становятся мощным средством решения научных и прикладных проблем в науках о водных оболочках Земли.

Эта тенденция в развитии методологического аппарата наук о природных водах находит отражение в многочисленных книгах монографического и обзорного типа и во множестве статей, число которых увеличивается очень быстро как в Советском Союзе, так и за рубежом. Однако в учебных пособиях и в справочно-методической литературе эта тенденция не нашла пока должного отражения. Книга Дж. Дривера в определенной мере восполняет этот пробел, чем и объясняется ее перевод на русский язык.

Предлагаемую вниманию читателя книгу следует рассматривать как *введение в изучение геохимических процессов в природных водах* в основном методами химической термодинамики, теория и приложения которой нашли отражение в одиннадцати из пятнадцати глав книги, в меньшей степени методами физико-химической кинетики (гл. 6) и еще в меньшей степени методами теории массопереноса (небольшие разделы во 2, 4 и 14-й гл.); в книге достаточно широко представлены традиционные методы изучения процессов на основе геохимического баланса (гл. 7, 8, 10).

Книга посвящена преимущественно рассмотрению на указанной основе процессов, формирующих наблюдаемый состав природных вод в нормальных геотермобарических условиях. Естественно, что при рассмотрении этих процессов используются термодинамические, физико-химические и математические модели. В поле зрения автора находятся процессы, протекающие в водах Мирового океана и донных осадках, в озерах и реках, в подземных водах зоны активного водообмена и в коре выветривания горных пород. Специализация научного изучения названных объектов продвинулась настолько, что объединение в одной книге методов их изучения кажется на первый взгляд не совсем оправданным. В действительности дело обстоит как раз наоборот. Практическое приложение методов точных наук к изучению геохимических процессов обнаруживает в изучаемых водных объектах так много общего, что эмпирическое обобщение В.И.Вернадского о единстве природных вод Земли, сформулированное им в 1933 г., получает дополнительное подтверждение на этот раз с методологической точки зрения. Книга Дж. Дривера хорошо иллюстрирует эту мысль и, что особенно важно, убеждает внимательного читателя в том, что для плодотворного изучения геохимических процессов, протекающих, например, в подземной гидросфере, полезно знать, что делается в этом направлении при изучении других водных объектов.

Книга, как правило, не дает возможности овладеть до конца каким-либо конкретным методом решения рассматриваемой проблемы (автор и не ставил перед собой задачу написать методическое руководство), что объясняется небольшим ее объемом и широким кругом затронутых проблем. Тем не менее читатель получает отчетливое представление о сущности метода и о возможных областях его применения. Этому способствует то обстоятельство, что автор не ограничивается изложением теории метода и формализованного его выражения, а иллюстрирует его применение на конкретных природных объектах исследователями, предложившими самый метод или его модификации. Необходимую для этого информацию Дж. Драйвер черпает из книг и статей известных исследователей (Р. Гаррелса, Р. Бернера и др.). Последнее обстоятельство определяет научность изложения информации и методов, несмотря на то что оно достаточно элементарно и, следовательно, доступно широкому кругу читателей.

Рецензируемая книга целиком компилятивна, научное лицо ее автора (а ему принадлежат несколько научно значимых статей по геохимии природных вод) сказывается только в выборе проблем и примеров их решения. Выбор в целом следует признать удачным, поскольку книга отражает современное состояние изучения геохимических процессов в англоязычных странах, где этому уделяется достаточно большое внимание. Книга содержит тщательно подобранный список литературы на английском языке, в которой рассматриваемые методы и их применение излагаются весьма подробно. Советские геохимики, начиная с В. И. Вернадского, внесли исключительно большой вклад в создание и развитие геохимии как науки и в особенности геохимии природных вод, а также в изучение геохимических процессов. К сожалению, Дж. Драйвер, по-видимому, не знаком с нашей отечественной литературой по геохимии природных вод и геохимическим процессам, в которой нашли отражение и многие методологические достижения советских ученых, значение которых для развития геохимии природных вод трудно переоценить. При чтении книги не следует забывать об этом.

Книга Дж. Драйвера будет полезна студентам и преподавателям, инженерам и научным работникам — геологам, геохимикам, гидрогеологам, литологам, всем, кто занимается изучением геохимических процессов в природных водах.

С. Смирнов

Предисловие

Жизнь на Земле зависит от воды. Человек использует воду в разнообразных целях — для питья и орошения земель, рыбного хозяйства, промышленных процессов, транспорта и сброса промышленных отходов. При такой исключительно важной роли воды в деятельности человека заметно ощущается несовершенство наших знаний о процессах, определяющих химию используемых вод. Почему, например, воды Миссисипи имеют определенный химический состав? Почему он отличается от состава вод Рейна? И почему соленость воды Мирового океана не выше наблюдаемой в настоящее время? Легко представить, что в прошлом такие вопросы не были столь существенны, поскольку даже при наличии ответов на них человек не мог бы изменить состав вод Миссисипи или океана. Однако в наши дни огромное влияние человека на природные системы вполне осознано, и стало очевидным, что любая программа, направленная на уменьшение этого влияния, должна основываться на понимании как природных, так и искусственных процессов, регулирующих состав вод вблизи поверхности земли.

Цель данной книги состоит в том, чтобы познакомить читателя с современными представлениями о процессах, определяющих состав природных вод, т.е. вод рек, озер, морей и океанов, а также неглубокозалегающих подземных вод. Хотя в книге рассматривается много примеров влияния деятельности человека на состав вод, главная ее задача заключается в том, чтобы показать, как действуют природные системы. Такой подход позволяет дать более верную оценку последствий деятельности человека, так как процессы, протекающие в природных системах, часто аналогичны процессам, имеющим место в загрязненных, или нарушенных, водах.

Вода является также существенной частью геологического цикла. Например, атмосферные воды превращают гранитные породы континентов в глину, песок и растворенные вещества и переносят их в океаны, где они служат исходным материалом для формирования будущих континентов. Чтобы получить представление об этом фундаментальном цикле, необходимо понять, как происходит выветривание горных пород и каким образом растворенные вещества, вынесенные из гранитов в процессе выветривания, вновь становятся составной частью твердых фаз и дают начало новому поколению горных пород.

В книге изложены преимущественно конкретные сведения о химии природных вод и в меньшей мере абстрактные теоретические представления. Химическая и математическая информация дана в простом виде, с тем чтобы книга могла быть понятной читателю, не обладающему специальной подготовкой. Геологические термины, которые могут оказаться незнакомыми, объяснены в словаре. Большинство глав имеют самостоятельное значение, поэтому необязательно их читать по порядку. Я надеюсь, что книга будет полезна для широ-

кого круга лиц, изучающих естественные науки, и послужит хорошим дополнением к специальным курсам для студентов и учащихся по вопросам низкотемпературной геохимии.

Работа выполнена благодаря содействию, оказанному автору в разных формах его коллегами и друзьями. Значительный объем книги составляют материалы оригинальных исследований Р.М. Гаррелса, что же касается идей автора, то они возникли под большим влиянием Х.Д. Холланда в результате длительного сотрудничества. Дж.Л. Бишофф, А.Х. Браунлау, Л.Дж. Кросси, Дж.У. Мерфи и Р.К. Антуилер просмотрели всю рукопись. С отдельными ее главами ознакомились Р.А. Бернер, Дж.С. Дейвис, Р.М. Гаррелс, Х.Д. Холланд, Б.Ф. Джонс, Дж.Р. Лоренс, Р.Дж. Паттерсон, Дж.К. Уэстолл и Дж. Цобрист. Всем им автор выражает глубокую благодарность. Книга написана в основном в Швейцарском федеральном институте водных ресурсов и контроля водного загрязнения в Дюбендорфе во время годичной научной командировки. Хотелось бы поблагодарить проф. Вернера Штумма и его коллег за великодушную моральную и материальную поддержку.

Дж. И. Дривер

Гидрологический цикл

Почти 80% вод земного шара заключено в океанах, 19% – в порых горных пород, залегающих ниже поверхности Земли, 1% содержится в виде льда, 0,002% – в реках, речках, ручьях и озерах и только около 0,0008% – в атмосфере [125]. Реки и озера составляют лишь малую часть гидросферы, однако циркуляция воды в них происходит с большой скоростью. Гаррелс и Маккензи подсчитали, что суммарный объем речных вод, стекающих ежегодно в моря, почти равен объему вод, заключенных в реках и озерах. Гидрологический цикл представляет собой описание путей движения вод в этих различных обстановках (рис. 1.1).

Рис. 1.1 можно представить в более абстрактном виде, чтобы сделать понятными некоторые термины, используемые при описании геохимических циклов (рис. 1.2). На этом рисунке каждая ячейка представляет собой *резервуар*, т.е. произвольно выбранный объем пространства, содержащий определенную массу интересующего нас вещества, а стрелками показан перенос, или *поток*, вещества через эти резервуары. Количество резервуаров, используемых для характеристики отдельного цикла, до некоторой степени произвольно (ср. рис. 1.2 и рис. 1.3) и зависит от задачи исследования.

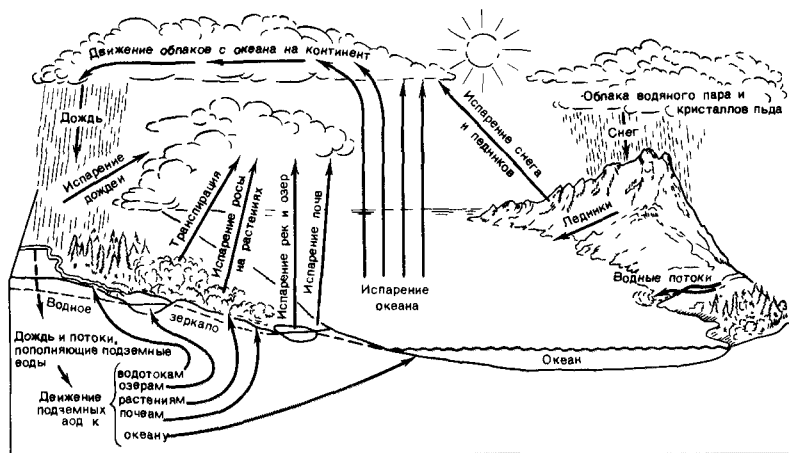
Время пребывания вещества (в данном случае воды) в резервуаре вычисляется делением количества вещества в резервуаре на скорость притока этого вещества в резервуар. Например, время пребывания воды в океане (см. рис. 1.2) и атмосфере составляет соответственно

$$\frac{13\,700 \cdot 10^{20} \text{ г}}{(0,36 + 3,5) \cdot 10^{20} \text{ г/год}} = 3550 \text{ лет}$$

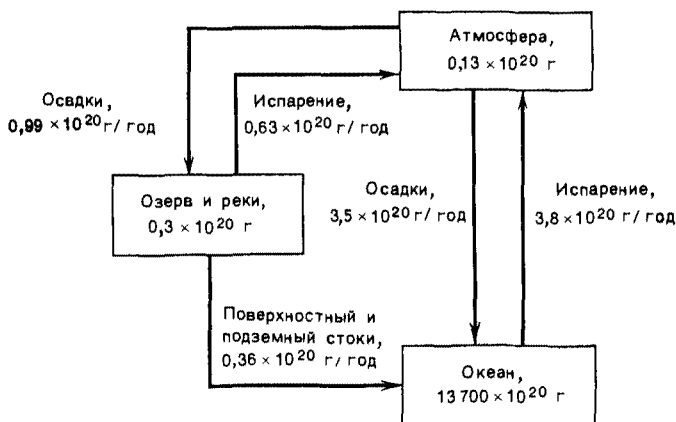
и

$$\frac{0,13 \cdot 10^{20} \text{ г}}{(3,8 + 0,63) \cdot 10^{20} \text{ г/год}} = 0,03 \text{ лет} = 11 \text{ сут.}$$

Если количество вещества в резервуаре не меняется во времени (т.е. резервуар находится в *стационарном состоянии*), то время пребывания представляет собой среднюю продолжительность нахождения молекул вещества в резервуаре с момента их поступления и до выхода из резервуара. Если же резервуар не находится в стационарном состоянии, то термин "время пребывания" не соответствует реальности, хотя он довольно часто используется в литературе. В этом случае предпочтительнее термин *время отклика*. На



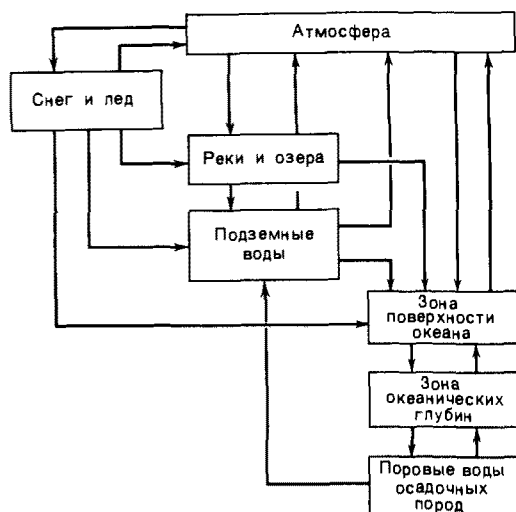
Р и с. 1.1. Гидрологический цикл (по Гиллули, Уотерсу и Вудфорду, 1975).



Р и с. 1.2. Упрощенная схематическая диаграмма (ячеистая модель) гидрологического цикла. Численные значения даны по Гаррелсу и Маккензи [125].

пример, в случае когда отток вещества из резервуара уже прекратился, а приток все еще продолжается, время отклика должно представлять собой время, необходимое для того, чтобы количество вещества в резервуаре удвоилось. Время отклика указывает на временную шкалу, согласно которой количество вещества в резервуаре будет изменяться соответственно с изменением скорости его притока или оттока.

Приведенная здесь простая *ячеистая модель* была использована для оценки баланса циклов многих веществ в природе и прогноза последствий техно-



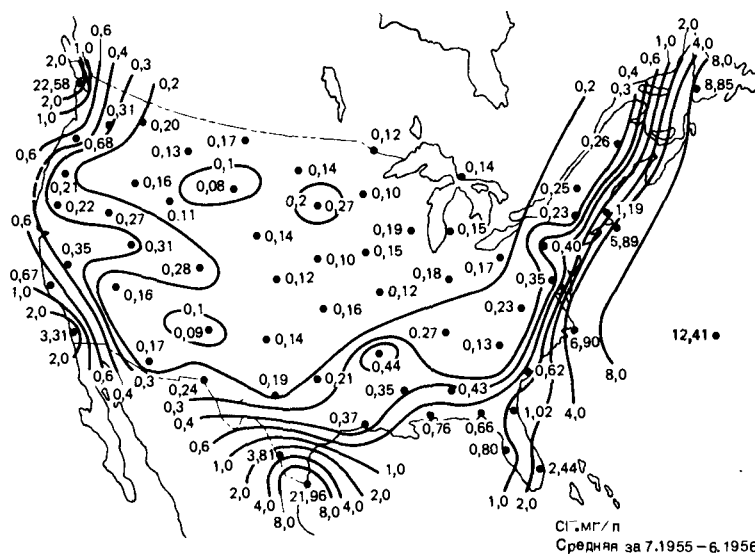
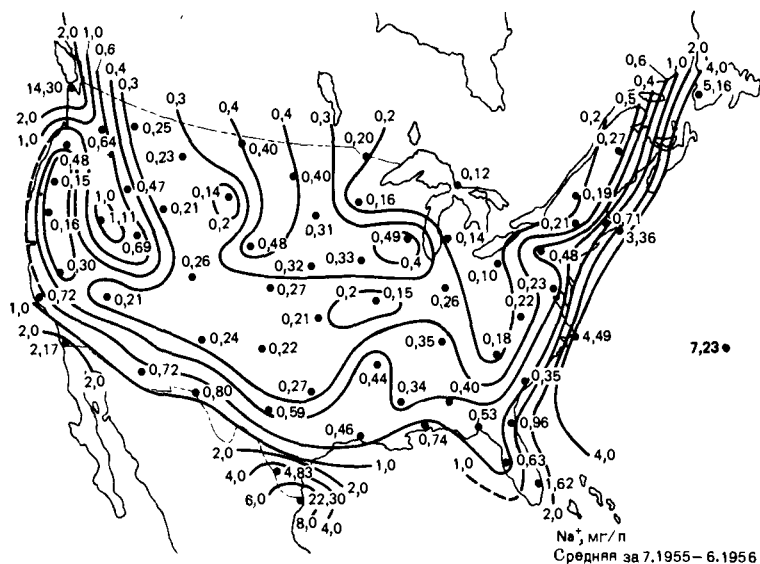
Р и с. 1.3. Диаграмма более сложной ячеистой модели гидрологического цикла.



Р и с. 1.4. Орографические осадки и дождевая тень (по Прессу и Сиверу, 1978).

генного влияния на природные системы (см., например [128]). В целом если антропогенный (обусловленный деятельностью человека) поток вещества сравним по величине с природным потоком, то следует ожидать значительных изменений в природных системах. Примером тому служит обогащение атмосферы двуокисью углерода в результате сжигания горючих ископаемых. Антропогенный поток CO_2 в атмосферу существенно дополняет природный поток и является причиной постоянно повышающейся концентрации CO_2 в атмосфере.

Атмосфера получает воду при ее испарении с поверхности океанов и в меньшей степени при испарении воды, находящейся на поверхности континентов. При охлаждении насыщенного влажностью воздуха водяной пар конденсиру-



Р и с. 1.5. Средние содержания натрия и хлора в атмосферных осадках над территорией США (по Юнге и Уэрби [196]).

ется с образованием облаков; если капли воды (или льда) в облаках становятся достаточно большими, то выпадает дождь или снег (т.е. осадки). Охлаждение атмосферы, вызывающее осадки, обычно обусловлено адиабатическим расширением воздуха при его подъеме. Восходящее движение воздуха может быть следствием крупномасштабной циркуляции атмосферы (как, например, в экваториальном поясе) или вынужденного его подъема над горным поясом (рис. 1.4). Поступление влажного воздуха с океана в прибрежные горные районы обычно приводит к выпадению обильных осадков на наветренных склонах гор (например, в горах штатов Орегон, Вашингтон, Британская Колумбия в Северной Америке и в горах Норвегии и Шотландии в Европе) и сравнительно небольших осадков на противоположных склонах. Осадки, образующиеся в подобных условиях, называются *орографическими*.

СОСТАВ ДОЖДЕВЫХ ВОД

Дождевая вода не является чистой H_2O , а содержит разнообразные растворенные вещества. Над океанами и вблизи побережий основным источником растворенного вещества являются соли морской воды. Когда волны разбиваются, мелкие брызги морской воды попадают в атмосферу. Вода испаряется, оставляя частицы твердых аэрозолей, которые переносятся ветром до тех пор, пока они не растворятся в атмосферной влаге. Концентрации ионов натрия и хлора в дождевых водах на территории США (рис. 1.5) указывают на привнос морских солей в прибрежные зоны суши и в меньшей степени в глубь континента.

Состав растворенных веществ в дождевых осадках внутриматериковых областей сильно отличается от их состава в водах океанов (рис. 1.6). Отношения концентраций ионов кальция, магния, калия, натрия, аммония, сульфата и нитрата к концентрации иона хлора значительно превышают соответствующие отношения в морской воде. Перечисленные компоненты образуются, по-видимому, за счет растворения частиц пыли (особенно кальций), выделений газов растениями и почвами (особенно аммоний и сульфат), а также за счет выбросов промышленных предприятий (особенно сульфат и нитрат). Сжигание горючих ископаемых служит источником привноса в атмосферу больших количеств окислов серы и азота, которые приводят к образованию в дождевых водах серной и азотной кислот (гл. 3).

Состав дождевых вод в одной и той же местности может сильно меняться с течением времени. Первые капли дождя в начале ненастья обычно содержат большую часть растворенного вещества, находящегося в атмосфере; в конце ненастья дождевая вода относительно разбавлена.

ГИДРОЛОГИЯ

При выпадении дождевых осадков на сушу с ними может случиться разное (рис. 1.7). Часть воды задерживается в виде капель на растениях или в верхних слоях почвы и вскоре после прекращения дождя испаряется. Некоторая ее часть поглощается корнями растений и подвергается испарению через листья — этот процесс называется *транспирацией*. Термин *эвапотранспирация*

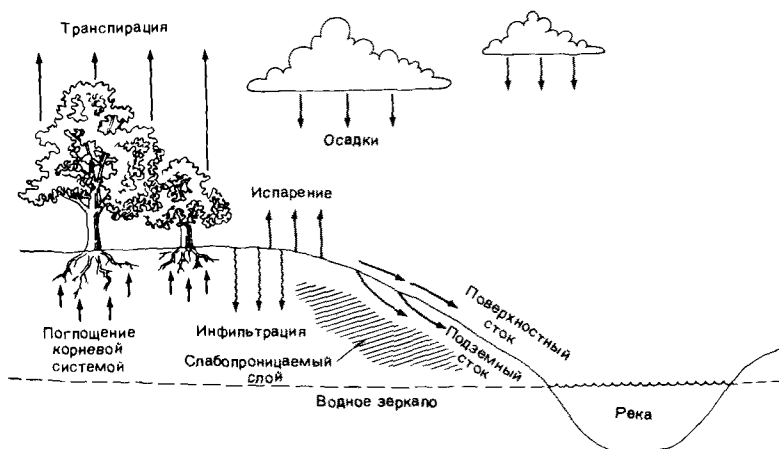
Катионы

Морская вода	Na^+				Mg^{2+}	Ca^{2+}	K^+
Нью-Гэмпшир	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	K^+	NH_4^+		
Швейцария	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}		K^+	NH_4^+	

Анионы

Морская вода	Cl^-				SO_4^{2-}		
Нью-Гэмпшир	Cl^-	SO_4^{2-}			NO_3^-		
Швейцария	Cl^-		SO_4^{2-}			NO_3^-	

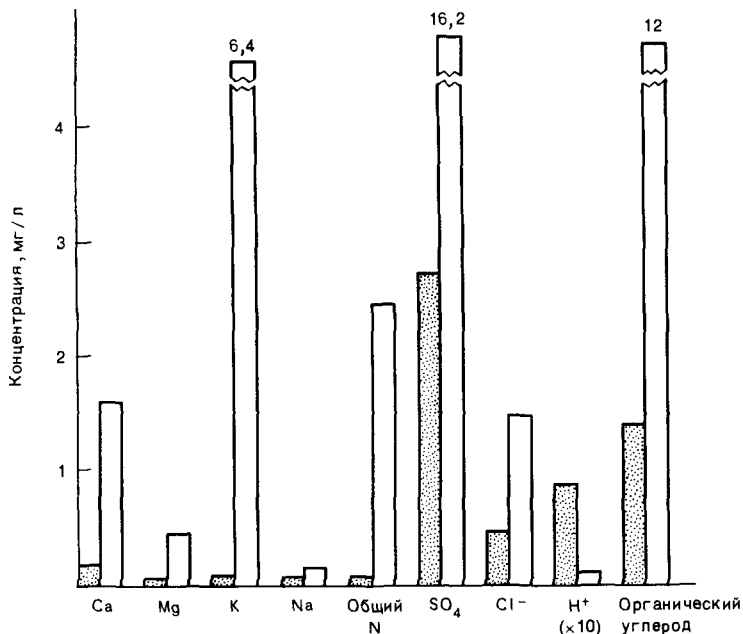
Р и с. 1.6. Относительные весовые содержания катионов (за исключением H^+) и анионов в морской воде и дождевых водах Нью-Гэмпшира, США (по Лайкенсу и др. [227]), и Швейцарии (по Цобристу и Штумму [352]). Минерализация дождевых вод в обоих анализах составляет 5,5 – 6,0 мг/л.



Р и с. 1.7. Приповерхностные гидрологические процессы.

означает суммарное испарение (т.е. испарение + транспирация). Часть воды может просачиваться в почву, где она мигрирует латерально к поверхностным водотокам, — этот процесс называется *внутрипочвенным стоком* — или же может просачиваться вниз и соединяться с подземными водами. Когда идут очень сильные или длительные дожди и инфильтрация оказывается недостаточной, вода стекает по поверхности земли в виде *склонового стока*.

Химический состав дождевой воды подвергается сильным изменениям с момента ее контакта с земной поверхностью. Еще не достигнув земли, дождевая вода может захватить растворимые вещества растений (рис. 1.8), и большая доля ее кислотности будет нейтрализована. При просачивании через



Р и с. 1.8. Сравнение химического состава атмосферных осадков (столбцы с крапом) с составом осадков, собранных под покровом лиственного леса на северо-востоке США (по Пайкенсу и др. [227]).

почвенную зону вода обогащается растворимыми компонентами в результате полного или частичного растворения минералов, а некоторые растворенные вещества (особенно соединения азота и фосфаты) извлекаются из воды растениями. Почвенные организмы способствуют переходу растворимых органических соединений в воду, а эти соединения ускоряют разложение минералов. Когда дождей нет, эвапотранспирация удаляет из почвы почти чистую воду, благодаря чему растворенные в ней вещества, принесенные дождем или же выщелоченные из почвенных минералов, подвергаются концентрации и могут даже осаждаться в виде твердых фаз.

После прохождения воды через почвенную зону и далее через систему подземных вод концентрация в ней органического вещества значительно снижается (вследствие бактериального разложения или адсорбции), а концентрация элементов, присутствующих в форме органических комплексов (особенно железо и алюминий), уменьшается. Концентрации главных ионов при этом, как правило, повышаются в результате реакций между водой и вмещающей горной породой. Воды поверхностных потоков обычно отражают состав неглубоко залегающих подземных вод; различие между почвенными и подземными или поверхностными водами показано в табл. 1.1.

Т а б л и ц а 1.1. Химический состав почвенной (А) (по неопубликованным данным Антуилера и Дривера) и речной вод (Б) [241], отобранных с площади распространения вулканических пород на северо-западе Вайоминга (в мг/л)

	А	Б		А	Б
Ca ²⁺	2,5	6	НСО ₃ ⁻	<5	40
Mg ²⁺	0,7	1,7	C _{орг} ^a	120	<2
Na ⁺	3	6,3	Al _{сум}	2	<0,005
K ⁺	3	0,5	Fe _{сум}	1,5	<0,01
SiO ₂	40	17	pH	5,2	7,5

^a Содержание органического углерода (в мг/л) как мера суммарного содержания в воде растворенных органических веществ. В почвенной воде анионы органических кислот преобладают над другими анионами.

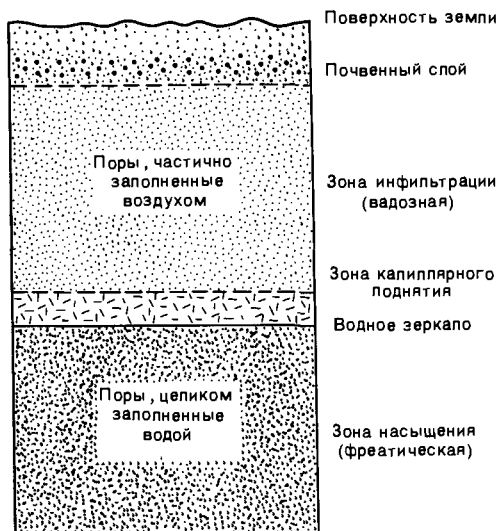
Многие процессы дают начало речным водам. Когда нет дождей, уровень воды в реке (ее *меженный сток*) поддерживается главным образом подземными водами. Во время интенсивных дождей и непосредственно после них меженный сток возрастает за счет почвенного и склонового стока, а также за счет выпадения дождей на водную поверхность реки. С возрастанием речного стока часть воды поступает из русла в пористые аллювиальные отложения, слагающие берега реки. Этот процесс был назван *пополнением запасов* аллювиальных вод. Когда речной сток снижается, воды берегового аллювия возвращаются в русло реки. Термин *речной сток* обычно употребляется для оценки суммарного объема воды, стекающей с некоторой площади в виде рек или речек. Отношение величины речного стока к общему количеству осадков заметно варьирует от района к району и зависит от климата, геологии и растительности. В аридных областях доля осадков в речном стоке незначительна.

Природные изменения химии водных масс, переносимых рекой (если не проявляются эффекты смешения), обычно невелики по сравнению с изменениями, происходящими в почвенной зоне или в водоносном горизонте. Это обусловлено относительно малым временем пребывания воды в реках и ее непродолжительным контактом с твердыми фазами. Наблюдаемые изменения связаны в основном с биологическими процессами и касаются главным образом биогенных элементов (азота, фосфора и калия), кремния (микроскопические растения диатомеи извлекают из воды для формирования своего скелета) и некоторых микроэлементов. Большое влияние на химию многих рек оказывают в настоящее время промышленные и бытовые стоки. Состав последних часто изменяется под действием окисления и осаждения, а так-

же вследствие адсорбции донными отложениями. Загрязнение приводит к нарушению природного баланса реки, поскольку разрушаются местные биоты, что обусловлено прямым воздействием ядовитых веществ и расходом кислорода на разложение органического вещества.

Подземные воды. На некоторой глубине от поверхности земли любые поры, пустоты или открытые трещины в горных породах заполнены водой. *Зеркало грунтовых вод* есть поверхность раздела между породами, поры которых целиком заполнены водой, и породами, в которых поры частично заняты воздухом (рис. 1.9). Строго говоря, зеркало грунтовых вод относится к системам, в которых поры пород достаточно велики для того, чтобы эффект капиллярного поднятия воды был незначительным; процесс капиллярного поднятия, наблюдающийся в мелкозернистых породах, приводит к подъему воды на некоторую высоту над истинным зеркалом грунтовых вод, в связи с чем образуется *капиллярная кайма*. Пространство выше зеркала грунтовых вод представляет собой *вадозную*, или *ненасыщенную*, *зону*, а ниже зеркала — *фреатическую*, или *зону насыщения*. Нередко почвы и содержащиеся в них воды рассматриваются как отдельная система, так как влажность и химия вод в почвенной зоне весьма изменчивы, а в более глубоких зонах относительно стабильны.

Поведение подземных водоносных систем в основном контролируется пористостью и проницаемостью вмещающих пород. *Пористость* есть часть (или процентный объем) горной породы, составляющая ее полое пространство.



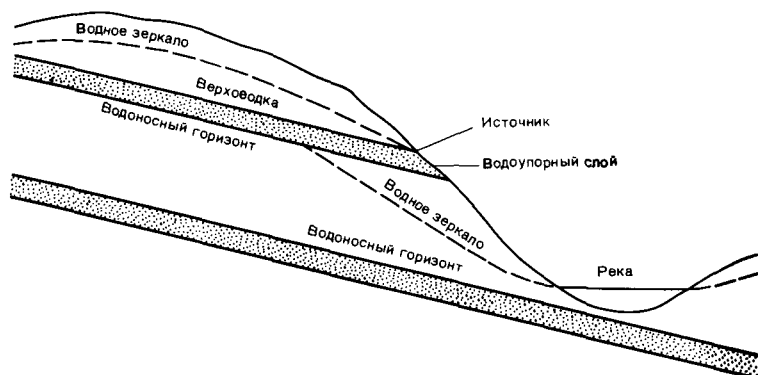
Р и с. 1.9. Терминологическая характеристика приповерхностной зоны проницаемых водоносных пород.

Проницаемость определяет меру способности породы пропускать флюиды. Обычной единицей проницаемости является *дарси*; проницаемость 1 дарси эквивалентна удельному расходу флюида в 1 см/с с вязкостью 1 сантипуаз при гидравлическом градиенте 1 атм/см. С проницаемостью тесно связана *гидравлическая проводимость*, которая отличается тем, что ее численное значение зависит от свойств флюида (вода, газ, нефть) и от свойств среды. Грубозернистый несцементированный песчаник имеет, как правило, высокие пористость и проницаемость, потому что поры в нем крупные и сообщаются друг с другом. Глина может иметь высокую пористость, но ее проницаемость должна быть незначительной, так как поры настолько малы, что вода в них может течь только с малой скоростью. Известняки часто имеют низкую пористость, но очень высокую проницаемость, потому что "поры" в них представляют собой большие каналы растворения или трещины. Даже изверженные породы, такие, как граниты, могут иметь значительную проницаемость за счет образования в них трещин выветривания и отдельности. *Водоносный горизонт* представляет собой водонасыщенную породу, пористость и проницаемость которой достаточны для течения воды к скважинам. *Полупроницаемой* называют породу, проницаемость которой слишком мала, чтобы обеспечить движение значительных объемов воды за время, определяемое нормами водопотребления. Однако в масштабе геологического времени породы, рассматриваемые как полупроницаемые, могут пропускать большие объемы воды.

В случае однородной проницаемой породы зеркало грунтовых вод в общем виде отражает рельеф земной поверхности (рис. 1.10). Реки, озера, источники и болота представляют собой место пересечения зеркала грунтовых вод с дневной поверхностью. *Область питания* для такой системы (т.е. областью, где вода поступает в водоносный горизонт) является, по-видимому, вся площадь за пределами русла реки. К *областям разгрузки* (т.е. области, где водоносный горизонт обезжизняется) относится, по-видимому, русло реки, куда вода может стекать непосредственно, а также прилегающая к реке площадь, в пределах которой корни растений могут находиться ниже зеркала грунтовых вод и расходовать последнюю на транспирацию. Реки могут



Р и с. 1.10. Система грунтовых вод в однородных проницаемых породах.



Р и с. 1.11. Водоносные горизонты грунтовых (безнапорных) и напорных вод.

подпитывать водоносные горизонты на некоторых участках своего пути, особенно в аридных областях. Уровень зеркала грунтовых вод варьирует в зависимости от изменения интенсивности питания (контролируемой осадками). В тех случаях, когда зеркало грунтовых вод не горизонтально, вода течет из районов, где зеркало грунтовых вод имеет более высокие отметки, в районы, где его отметки ниже. Скорость течения определяется градиентом зеркала грунтовых вод и проницаемостью породы. Движение подземных вод нередко очень медленное, например, скорость течения в главном водоносном горизонте центральной Флориды составляет 2–8 м/год [4].

При чередовании проницаемых и водоупорных пород создаются более сложные условия (рис. 1.11). В местах, где водонасыщенные проницаемые породы отделяются от нижележащих безводных пород непроницаемым барьером, может образоваться *верховодка*. Горизонт *напорных*, или *артезианских*, вод образуется, когда его кровля контактирует с пластом непроницаемой породы, а не с толщей безводных проницаемых пород. Если напорный водоносный горизонт вскрыт скважиной, то вода в ней поднимется выше кровли го-



Р и с. 1.12. Упрощенная схема артезианского бассейна в синклинальной структуре. Пьезометрическая поверхность снижается при истечении значительных объемов воды из водоносного горизонта.

ризонта. Поверхность, до которой вода поднимается в серии таких скважин, называется *пьезометрической* поверхностью. При установлении последней выше земной поверхности (рис. 1.12) вода свободно изливается из скважин. Артезианские воды широко используются для орошения полей во многих частях мира. Если расход воды превышает естественное питание, то водоносный горизонт истощается и пьезометрическая поверхность прогрессивно снижается.

ТИПЫ НЕМЕТЕОРНЫХ ВОД

Наибольшая по объему часть вод, распространенных на континентах, имеет *метеорное* происхождение, т.е. воды поступили из атмосферы в виде дождя или снега в относительно недавнее геологическое время. Существуют и другие типы вод, которые, хотя и незначительно, влияют на химию поверхностных вод в любой момент времени, но могут дать заметный суммарный эффект в переносе растворенных веществ в масштабе геологического времени.

При образовании осадка на дне океана морская вода заполняет межзерновые пространства. Если осадок затем захороняется, то захваченная им вода называется *коннетной* или сингенетической. Обычно нельзя сказать, является ли вода в порах древнего осадка той самой водой, которая была захвачена им в момент образования, поэтому использование термина "коннетный" не рекомендуется. *Формационной водой* называют воду (часто соленую), которая заключена в порах глубокозалегающих осадочных пород. Использование этого термина не предполагает генетического смысла.

При выветривании горных пород образуются глинистые минералы, содержащие химически связанную воду. Эти минералы превращаются затем в осадочные породы, а последние могут подвергаться воздействию температуры и давления, что ведет к превращению их в метаморфические породы. В процессе метаморфизма водосодержащие глинистые минералы превращаются в менее гидратированные фазы, а вода вытесняется из породы. Такая вода называется *метаморфической*. Совершенно очевидно, что в процессе миграции метаморфической воды к земной поверхности происходит смешение ее с метеорными водами, поэтому идентифицировать ее трудно. Возможно, что некоторые углекислые источники Калифорнии содержат значительную долю метаморфической воды [6].

В мантии Земли заключена химически связанная вода, которая переносится к земной поверхности в результате вулканических процессов. Возможно, что вулканические газы базальтовых лав содержат *ювенильную* воду, но это трудно доказать, так как вулканическая магма обычно захватывает воду из других источников при подъеме в земной коре.

Еще одним типом вод, которые могут показаться иного происхождения, являются воды горячих источников и гейзеров. В действительности они почти всегда оказываются метеорными водами, испытавшими нагревание на контакте с горячей породой [101]. Горячие источники встречаются также на дне океанов, особенно в осевых зонах спрединга. Вода этих источников (по

происхождению морская) нагревается и химически изменяется на контакте с горячими породами (гл. 10).

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕРМИНЫ В ГИДРОЛОГИИ

Для удобства пользования книгой целесообразно дать определение некоторых терминов, наиболее широко употребляемых при описании химии природных вод.

Сумма растворенных веществ (сухой остаток) представляет собой общее количество твердых веществ (в мг/л), остающееся после полного выпаривания пробы воды. В целом это сумма всех растворенных ингредиентов, причем гидрокарбонат преобразован в эквивалентное количество карбоната. Однако во многих опубликованных анализах измеренный сухой остаток не всегда согласуется с его величиной, рассчитанной суммированием растворенных компонентов. *Соленость* означает, по существу, то же, что и сумма растворенных веществ, хотя используемый в океанографии термин "соленость" имеет несколько более сложное определение.

Пресные воды — это природные воды с минерализацией до 1000 мг/л, пригодные для питья. *Солоноватые* воды непригодны для питья из-за достаточно высокой солености, но они значительно менее соленые, чем морская вода; соленость их варьирует в пределах от 1000 до 20 000 мг/л. *Рассолы* — это воды значительно более соленые, чем морская вода.

Приближенное значение солености воды можно получить путем измерения ее *электропроводности* (или *удельной электропроводности*). Электропроводность есть величина, обратная электрическому сопротивлению, и выражается в сименсах или обратных омах. Чем больше ионов содержится в растворе, тем ниже его электрическое сопротивление и, значит, выше электропроводность. Электропроводность может быть точно пересчитана на соленость только при учете влияния различных ионов на электропроводность.

Жесткость воды определяется концентрацией ионов, которые, реагируя с натриевым мылом, образуют нерастворимый осадок. Обычно жесткость выражается в весовом содержании солей, эквивалентном весовому содержанию CaCO_3 , т.е. (с учетом атомных весов элементов)

эквивалент $\text{CaCO}_3 = 2,5 \text{ мг/л Ca} + 4,1 \text{ мг/л Mg}$.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Barnes I. and J.D. Hem, 1973. Chemistry of subsurface waters. Annu. Rev. Earth Planet. Sci., 1, pp. 157 – 301.
Davis S.N. and R.J.M. De Wiest, 1966. Hydrogeology. Wiley, New York, 463 pp.
Freeze R.A. and J.A. Cherry, 1979. Groundwater. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 604 pp.

Современный учебник по всем аспектам гидрогеологии.

Garrels R.M., F.T. Mackenzie and C. Hunt, 1975. Chemical Cycles and the Glo-

bal Environment: Assessing Human Influences. William Kaufmann, Los Altos, Calif., 206 pp.

Популярное введение в ячеистые модели и примеры их использования для характеристики значения деятельности человека в изменении природных циклов.

Hem J.D., 1970. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water, 2nd ed. U.S. Geol. Surv. Water-Supply Pap. 1473, 363 pp.

Авторитетное рассмотрение различных аспектов химии природных вод.

Holland H.D., 1978. The Chemistry of the Atmosphere and Oceans. Wiley-Interscience, New York, 351 pp.

Детальное обсуждение глобальных циклов основных химических элементов.

Lerman A., 1979. Geochemical Processes. Wiley-Interscience, New York, 481 pp.

Гл. 1 содержит в основном математическое рассмотрение циклов и ячеистых моделей. Гл. 4 посвящена химии осадкообразования.

ЛИТЕРАТУРА ПО ОТБОРУ И АНАЛИЗУ ПРОБ ПРИРОДНЫХ ВОД

Langmuir D., 1971. Eh—pH determination. Procedures in Sedimentary Petrology, ed. R.E. Carver. Wiley, New York, pp. 597 — 634.

Pagenkopf G., 1979. Introduction to Natural Water Chemistry. Marcel Dekker, New York, 284 pp.

Rainwater F.H. and L.L. Thatcher, 1960. Methods for collection and analysis of water samples. U.S. Geol. Surv. Water-Supply Pap. 1454, 301 pp.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 13th ed., 1971.

American Public Health Association, Washington, D.C., 874 pp.

Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes.

Document EPA-600 4-79-020 (1979), U.S. Environmental

Protection Agency, Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio, 460 pp.

Химические основы

Для понимания геохимии природных вод необходимо иметь представление о физической химии. В данной главе кратко рассматриваются некоторые общие ее понятия. Для более полного ознакомления с ними читателю следует обратиться к литературе, указанной в конце главы.

ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ И ТЕРМИНОЛОГИЯ

В физической химии концентрация растворенного вещества в водном растворе обычно выражается в *моляльных* единицах *m*, т.е. числом молей растворенного вещества на килограмм растворителя. Один моль вещества — это масса, численно равная молекулярному весу, выраженному в граммах. В *молярных* единицах *M* измеряют концентрацию в молях на литр раствора. Для большинства водных растворов моляльные и молярные единицы, по существу, одинаковы; лишь в концентрированных растворах или при высоких температурах различие становится значительным.

Концентрации в твердых растворах (иногда и в других растворах) в основном выражаются в мольных долях. Мольная доля вещества А — это количество молей вещества А в любой единице раствора, деленное на общее число молей в этой единице.

Пример 1. Твердый раствор Ca-MgCO_3 содержит 5% Mg. Какова мольная доля MgCO_3 в данном растворе?

Молекулярные веса Mg и CO_3 равны соответственно 24 и 60; следовательно, содержания компонентов таковы:

$$\text{MgCO}_3 = \frac{5 (24 + 60)}{24} = 17,5\%.$$

$$\text{CaCO}_3 = 100 - 17,5 = 82,5\%.$$

$$\text{Относительное число молей MgCO}_3 = \frac{17,5}{84} = 0,21. \quad \text{Относительное число}$$

$$\text{молей CaCO}_3 = \frac{82,5}{100} = 0,825. \quad \text{Мольная доля}$$

$$\text{MgCO}_3 = \frac{\text{число молей MgCO}_3}{\text{число молей MgCO}_3 + \text{число молей CaCO}_3} = \frac{0,21}{0,21 + 0,825} = 0,20.$$

Таким образом, мольная доля MgCO_3 в данном твердом растворе равна 0,20.

В геохимии концентрации часто выражаются в миллимолях на килограмм (ммоль/кг), которые, за исключением концентрированных растворов, по существу, являются такими же, как моляльные, или весовые, единицы, выраженные в миллионных (млн^{-1}) или в миллиардных (млрд^{-1}) долях:

$$1 \text{ млн}^{-1} = \frac{1 \text{ г}}{10^6 \text{ г}} = 1 \text{ мг/кг} = 1 \text{ г/т},$$

$$1 \text{ млрд}^{-1} = \frac{1 \text{ г}}{10^9 \text{ г}} = 1 \text{ мкг/кг} = 1 \text{ мг/т}.$$

Перевод концентрации из одних единиц в другие производится согласно равенству:

концентрация в млн^{-1} = концентрация в ммоль/кг $\times$ молекулярный вес.

В физической химии и геохимии широко употребляются термины *система*, *вещество* (или химический вид) и *компонент*. Система представляет собой группу химических веществ, подлежащих рассмотрению. Если, например, исследуется растворение кальцита в чистой (дистиллированной) воде, то речь идет о системе $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$. Когда в нее включен углекислый газ, имеется в виду система $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$. Термин "система" — понятие до некоторой степени абстрактное, поскольку реальный раствор не является смесью этих веществ. *Вещество* представляет собой реальную химическую сущность: ион, молекулу, твердый осадок и т.д. Например, в системе $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ возможны следующие химические виды (гл. 3): Ca^{2+} , $\text{CO}_2(\text{газ})$, $\text{CO}_2(\text{раств})$, H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ , OH^- , $\text{H}_2\text{O}(\text{жидк})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{газ})$, $\text{CaCO}_3(\text{тв})$ и различные комплексы. *Компоненты* определяются как группа таких химических сущностей, когда каждое вещество системы можно выразить как продукт реакции, включающей только эти компоненты, но ни один компонент нельзя выразить как продукт реакции, включающей только другие компоненты системы. Другими словами, компоненты представляют собой тот минимум химических сущностей, который необходим для определения состава всех веществ системы. В выражении "система $A - B - C$ " составные части A, B и C всегда являются набором компонентов. Обычно любая система может быть охарактеризована несколькими наборами компонентов. Например, в системе $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ еще одним набором компонентов может быть $\text{CaO} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$. Можно привести различные наборы компонентов, включающие ионы, однако по условию электрической нейтральности реальных растворов предпочтительнее использовать в качестве компонентов нейтральные химические сущности.

РАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Большинство суждений, приводимых в данной книге, базируются на равновесной термодинамике, т.е. на основании расчетов предполагается, какой будет данная система при достижении полного химического равновесия. В природных системах такое равновесие наступает редко, особенно при наличии биологических процессов. Тем не менее подход, при котором в системе предполагается равновесие, имеет ряд преимуществ. Во-первых, нередко достигается хорошее приближение к реальному состоянию систем. Во-вторых, указывается *направление*, в котором могут происходить изменения: если энергия извне не поступает, системы (в том числе и биологические) могут изменяться только в направлении достижения равновесия. В-третьих, по равновесному состоянию можно оценить *скорости* природных процессов, так как, чем дальше система от равновесного состояния, тем быстрее она стремится его достичь; однако вычислить скорости реакций по термодинамическим данным можно лишь в редких случаях.

Система в состоянии равновесия обладает минимальной энергией. Неравновесная система может смещаться в сторону равновесия, высвобождая энергию. Мерой энергии систем, характеризующихся постоянными температурой T и давлением P , является *свободная энергия Гиббса* G , которая связана с энтальпией (теплосодержанием) H и энтропией S уравнением

$$G = H - TS,$$

где T — температура по шкале Кельвина. Если реакция протекает при постоянных P и T , то изменение свободной энергии будет определяться уравнением

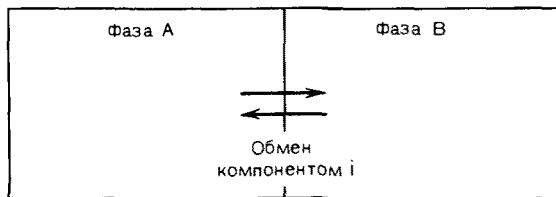
$$\Delta G = H - T\Delta S. \quad (2.1)$$

Когда система стремится к равновесию, возможны выделение тепла, увеличение энтропии или такие сочетания изменения тепла и энтропии, которые приводят к уменьшению величины G . Таким образом, при самопроизвольных процессах ΔG является отрицательной величиной, а в равновесных процессах $\Delta G = 0$.

С величиной свободной энергии Гиббса G тесно связан *химический потенциал* μ , который определяется уравнением

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P},$$

где индекс i указывает на i -й компонент системы, а n — число молей этого компонента, поступающее в систему. Тем самым химический потенциал определяется как парциальная молярная свободная энергия Гиббса или как изменение свободной энергии Гиббса в пересчете на моль компонента при добавлении бесконечно малого количества данного компонента. Для однокомпонентной системы химический потенциал представляет собой свободную энергию Гиббса на моль. Свободная энергия Гиббса есть *экстенсивная* величина, тогда как химический потенциал — величина *интенсивная*. Если имеются две системы с идентичными свойствами и одна из них вдвое больше по массе и



Р и с. 2.1. Взаимообмен компонентом между двумя фазами.

объему, то свободная энергия Гиббса в большей системе будет вдвое выше, чем в меньшей, но химические потенциалы всех компонентов в большей и меньшей системах будут одинаковы. Температура служит другим примером интенсивной величины.

При равновесном сосуществовании двух или более фаз химические потенциалы компонентов в системе должны быть одинаковыми во всех фазах. Рассмотрим систему, показанную на рис. 2.1. Если $(\mu_i)_A$ больше $(\mu_i)_B$, то перенос компонента i из A в B будет сопровождаться выделением энергии (ΔG отрицательна) и, следовательно, система не может быть равновесной. Если же $(\mu_i)_A$ равен $(\mu_i)_B$, то переносу компонента i из A в B соответствует нулевое изменение G , что является критерием химического равновесия. Фазы A и B могут представлять собой газ — жидкость, газ — твердое вещество, жидкость — жидкость, жидкость — твердое вещество или твердое вещество — твердое вещество. Для стехиометрических твердых веществ, имеющих определенный и неизменный химический состав, может возникнуть проблема определения величины μ отдельных компонентов, но принцип остается в силе: в равновесной системе химический потенциал каждого компонента одинаков во всех фазах.

Наконец, необходимо указать еще на две конкретные величины, непосредственно связанные с величиной свободной энергии Гиббса, — активность a и фугитивность (или летучесть) f . Активность определяется как идеализированная (термодинамическая) концентрация и характеризует твердую и жидкую фазы. Фугитивность является идеализированным давлением и используется для характеристики газов. Указанные величины определяются уравнениями

$$\begin{aligned}\mu_i &= \mu_i^0 + RT \ln a_i, \\ \mu_i &= \mu_i^0 + RT \ln f_i,\end{aligned}\tag{2.2}$$

где μ_i^0 — химический потенциал компонента i в стандартном состоянии, R — (универсальная) газовая постоянная ($1,987 \cdot 10^{-3}$ ккал/град · моль), T — абсолютная температура. Активность и фугитивность зависят от химического потенциала и, следовательно, от свободной энергии Гиббса.

Существует несколько подходов к определению стандартных состояний, и выбор одного из них определяется удобством решения данной проблемы, а не какими-либо теоретическими соображениями. Для твердых растворов, раст-

воров двух смешивающихся жидкостей и для *растворителя* в водных растворах за стандартное состояние обычно принимается чистое вещество при тех же температуре и давлении, что и в изучаемом растворе. Например, для водных бесконечно разбавленных растворов

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} \quad \text{и} \quad a_{\text{H}_2\text{O}} = 1.$$

Для *растворенных веществ* в водных растворах чистое растворенное вещество неудобно принимать за стандартное состояние, поэтому обычно используется *условие бесконечного разбавления*, согласно которому активность растворенного вещества приближается к его концентрации (в моляльных единицах), когда концентрация растворенных видов стремится к нулю, т.е.

$$a_i \rightarrow m_i, \text{ когда } \Sigma m_i \rightarrow 0.$$

Коэффициент активности γ можно также определить с помощью уравнения

$$\gamma_i = \frac{a_i}{m_i}, \text{ из которого видно, что}$$

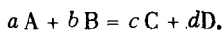
$$\gamma_i \rightarrow 1, \text{ когда } \Sigma m_i \rightarrow 0.$$

По этому условию стандартным состоянием является гипотетический идеальный 1-моляльный раствор (в этом контексте идеальным раствором является раствор, в котором активности равны концентрациям). Можно использовать также условие постоянства ионной силы раствора

$$a_i \rightarrow m_i, \text{ когда } m_i \rightarrow 0, \text{ при } \Sigma m_i = \text{const},$$

но это условие здесь не обсуждается. Для газов фугитивность приближается к парциальному давлению, когда суммарное давление газа приближается к нулю.

Константа равновесия. Известное выражение для константы равновесия реакции легко можно вывести из уравнений химического потенциала и свободной энергии Гиббса. Рассмотрим реакцию



Изменение свободной энергии в процессе реакции (на моль), ΔG_R , определяется как разность между свободной энергией продуктов реакции и исходных веществ:

$$\Delta G_R = G_{\text{продуктов реакции}} - G_{\text{исходных веществ}}.$$

Оно может быть выражено через химические потенциалы

$$\Delta G_R = c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B.$$

Подставляя в это уравнение величины μ из уравнения (2.2), получаем

$$\Delta G_R = c\mu_C^{\circ} + cRT \ln a_C + d\mu_D^{\circ} + dRT \ln a_D - a\mu_A^{\circ} - aRT \ln a_A - b\mu_B^{\circ} - bRT \ln a_B.$$

После группировки и преобразования уравнение принимает следующий вид:

$$\Delta G_R = c\mu_C^0 + d\mu_D^0 - a\mu_A^0 - b\mu_B^0 + RT \ln \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} = \Delta G^0 + RT \ln \left(\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right), \quad (2.3)$$

где ΔG^0 — стандартная свободная энергия реакции, т.е. изменение свободной энергии при превращении a молей вещества А и b молей вещества В в c молей вещества С и d молей вещества D (все компоненты находятся в стандартных состояниях).

Для равновесной системы $\Delta G_R = 0$, и, следовательно,

$$RT \ln \left(\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \right) = -\Delta G^0$$

или

$$a_C^c \cdot a_D^d = \exp \left(\frac{-\Delta G^0}{RT} \right) = K_{\text{равн}},$$

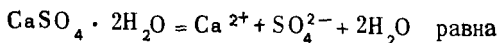
где $K_{\text{равн}}$ — константа равновесия. Последняя, таким образом, связана со стандартной свободной энергией реакции уравнением

$$\ln K_{\text{равн}} = \frac{-\Delta G^0}{RT} \quad \text{или} \quad \lg K_{\text{равн}} = \frac{-\Delta G^0}{1,364} \quad \text{при } 25^\circ\text{C}.$$

Следовательно, константа равновесия может быть вычислена непосредственно по известной величине свободной энергии реакции. Свободные энергии образования некоторых соединений, представляющих интерес для изучения природных вод, приведены в приложении.

Пример 2. Рассчитаем произведение растворимости гипса при 25°C , используя данные приложения.

Константа равновесия реакции



$$K_{\text{равн}} = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}}.$$

В достаточно разбавленном растворе $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$. Активность гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ также равна единице, поскольку он находится в стандартном состоянии (чистое твердое вещество). Поэтому

$$K_{\text{равн}} = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} = K_{\text{ПР}}.$$

где $K_{\text{ПР}}$ — произведение растворимости гипса. Согласно приложению, стандартные свободные энергии образования исходных веществ и продуктов реакции имеют следующие значения (в ккал/моль):

$$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = -429,36, \quad \text{Ca}^{2+} = -132,35,$$

$$\text{H}_2\text{O} = -56,69, \quad \text{SO}_4^{2-} = -177,34,$$

$$\Delta G_R = -132,35 - 177,34 - 2 \times 56,69 - (-429,36) = +6,29,$$

$$\lg K_{\text{равн}} = \frac{-\Delta G_R}{1,364} = -4,61.$$

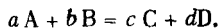
Следовательно, произведение растворимости гипса $K_{\text{ПР}}$ при 25°C составляет $10^{-4,61}$. Изменение $K_{\text{равн}}$ с температурой может быть вычислено по уравнению (2.1)

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0,$$

$$-RT \ln K_{\text{равн}} = \Delta H^0 - T\Delta S^0.$$

В первом приближении можно предположить, что при температурах, близких к стандартной (25°C), ΔH^0 и ΔS^0 не зависят от температуры и $K_{\text{равн}}$ можно вычислить по величинам свободных энергий, приведенным в приложении. Для более точного расчета или экстраполяции в широком диапазоне температур изменения ΔH^0 и ΔS^0 с температурой могут быть оценены с помощью теплоемкостей рассматриваемых веществ [122].

Определение степени неравновесности. Рассмотрим снова реакцию



Если система находится в равновесии, то

$$\frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} = K_{\text{равн}}. \quad (2.4)$$

Если же система неравновесна, то выражение в левой части уравнения (2.4), называемое *произведением активности* (ПА) или *произведением активности ионов* (ПАИ), когда в реакции участвуют ионы, не равно $K_{\text{равн}}$. Если отношение $\text{ПА}/K_{\text{равн}} > 1$, то реакция будет иметь тенденцию смещаться влево, если оно меньше единицы, то вправо. Разные авторы для оценки степени неравновесности системы используют:

1. Отношение $\text{ПА}/K_{\text{равн}}$ и $\lg (\text{ПА}/K_{\text{равн}})$, равные в условиях равновесия соответственно единице и нулю.

2. Величину $RT \ln (\text{ПА}/K_{\text{равн}})$, позволяющую [см. уравнение (2.3)] представить изменение свободной энергии, соответствующее преобразованию 1 моля реагентов в продукты реакции в условиях, при которых определялось ПА. Обычно эти выражения используются для установления степени пересыщенности или ненасыщенности данного раствора относительно того или иного минерала.

Пример 3. В водном растворе активность кальция составляет $10^{-3,5}$, а активность сульфата — $10^{-1,5}$. Насколько раствор ненасыщен или перенасыщен относительно гипса? Насколько раствор должен быть концентрированным или разбавленным для достижения равновесия с гипсом?

Произведение активности ионов (ПАИ) равно $10^{-3,5} \cdot 10^{-1,5} = 10^{-5,0}$. Произведение растворимости $K_{\text{ПР}}$ (см. пример 2) равно $10^{-4,61}$. Поскольку ПАИ меньше $K_{\text{ПР}}$, раствор ненасыщен. Приведенные выше выражения неравновесности в данном случае имеют следующие значения:

$$\frac{\text{ПАИ}}{K_{\text{ПР}}} = \frac{10^{-5,0}}{10^{-4,61}} = 10^{-0,39} = 0,41 (< 1),$$

$$\lg \frac{\text{ПАИ}}{K_{\text{ПР}}} = -0,39 (< 0),$$

$$RT \ln \frac{\text{ПАИ}}{K_{\text{ПР}}} = -0,53.$$

Последний результат означает, что если бы гипс подвергся растворению в воде, то было бы освобождено 0,53 ккал энергии на каждый моль растворенного гипса. При этом энергия освобождалась бы мгновенно. По мере растворения гипса активности ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} возрастали бы, а выделенная энергия на моль растворяющегося гипса снижалась бы до тех пор, пока не достигла бы нуля (т.е. раствор стал бы насыщенным относительно гипса).

На первый взгляд может показаться, что для достижения равновесия концентрация раствора должна быть увеличена в $1/0,41 = 2,44$ раза. Однако если $a_{\text{Ca}^{2+}}$ и $a_{\text{SO}_4^{2-}}$ умножить на 2,44, то величина ПАИ возрастет до $10^{-4,23}$, что указывает на пересыщение раствора. Очевидно, что общая концентрация раствора должна быть увеличена в $(2,44)^{1/2} = 1,56$ раза, чтобы он стал равновесным с гипсом.

СВЯЗЬ МЕЖДУ АКТИВНОСТЬЮ И КОНЦЕНТРАЦИЕЙ

Если в растворе двух веществ А и В энергии взаимодействия двух молекул вещества А, или молекул веществ А и В, или двух молекул вещества В одинаковы, то раствор будет идеальным. С помощью статистического метода можно показать, что активности веществ в идеальном растворе равны их концентрациям (при условии использования соответствующих стандартных состояний и единиц концентрации). В реальных растворах, особенно в водных растворах ионов, эти условия не соблюдаются. Между заряженными ионами возникает электростатическое взаимодействие. Кроме того, вокруг них образуются участки, где молекулы воды имеют структуру, отличную от структуры чистой воды (гидратные оболочки). Взаимодействие ионов и упорядоченность структуры воды позволяют различать свободные энергии реального и идеального растворов, а также отличать активности растворенных ве-

ществ и растворителя от их концентраций как следствие связи свободной энергии и активности. В растворах, менее концентрированных, чем морская вода, активность воды очень близка к единице (в морской воде она равна 0,98). Электрически нейтральные растворенные вещества (такие, как двуокись углерода или H_4SiO_4) приближают раствор к идеальному в значительно большей мере, чем обладающие зарядом растворенные частицы, поскольку в первом случае нет электростатического взаимодействия. Отношение активности растворенного вещества к его концентрации называется *коэффициентом активности*. В общем случае коэффициенты активности электрически нейтральных веществ в разбавленных растворах близки к единице, а в концентрированных превышают единицу; последнее обусловлено тем, что в концентрированных растворах большая часть воды входит в гидратные оболочки ионов, а меньшая расходуется на сольватацию нейтральных частиц. Коэффициенты активности электрически нейтральных растворенных веществ могут быть вычислены по уравнению [261]

$$\gamma = 10^{0,1 \cdot I},$$

где I — ионная сила раствора (см. ниже). В той же работе показано, что коэффициент активности двуокиси углерода, растворенной в морской воде, составляет примерно 1,12.

Активности ионов. С чисто термодинамической точки зрения коэффициент активности отдельного иона нельзя измерить без нетермодинамических предположений, проверить которые невозможно. В принципе, чтобы измерить коэффициент активности, например, Na^+ в растворе, необходимо определить, насколько изменится свободная энергия раствора при изменении концентрации этого иона. Однако изменить концентрацию Na^+ невозможно без изменения концентрации какого-либо аниона или другого катиона. Поэтому принципиально невозможно установить, какое изменение свободной энергии обусловлено Na^+ , а какое другим ионом. Термодинамически корректный подход для определения коэффициентов активности ионов заключается в использовании не ионных компонентов (Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} и т.д.), а нейтральных молекул (NaCl , K_2SO_4 и др.). Однако для разбавленных растворов удобнее использовать коэффициенты активности отдельных ионов, хотя они термодинамически и не определяются точно. Для концентрированных растворов удобнее вместо ионов использовать электрически нейтральные вещества.

Теория Дебая — Хюккеля. Теория Дебая — Хюккеля представляет собой модель, которая позволяет вычислить коэффициенты активности отдельных ионов, учитывая влияние взаимодействия ионов на свободную энергию. В ионных растворах положительные ионы имеют тенденцию образовывать вокруг себя облако отрицательных ионов, а отрицательные ионы — облако положительных. Если предположить, что ионы являются точечными зарядами, взаимодействие между ними целиком электростатическое, а распределение ионов вокруг любого иона с противоположным зарядом соответствует распределе-

нию Больцмана, то можно вывести уравнение

$$\lg \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}, \quad (2.5)$$

где A — константа, зависящая только от P и T , z_i — заряд данного иона, I — ионная сила раствора. Ионная сила, равная $1/2 \sum m_i z_i^2$, является величиной, относительно часто употребляемой в химии растворов. Она отличается от общей концентрации тем, что учитывает более высокую электростатическую эффективность многовалентных ионов. Так, ионная сила одномолярного раствора NaCl равна 1, одномолярного раствора Na_2SO_4 — 3, а одномолярного раствора MgSO_4 — 4. Уравнение (2.5) (как простейшая форма уравнения Дебая — Хюккеля) справедливо, когда величина ионной силы не превышает $10^{-2,3}$.

При более высоких значениях ионной силы простая модель Дебая — Хюккеля перестает быть верной, потому что в этих случаях требуются очень высокие концентрации анионов вокруг каждого катиона и наоборот. Уравнение (2.5) может быть модифицировано, если принять во внимание конечные размеры ионов; тогда оно примет вид

$$\lg \gamma_i = \frac{-Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba_0 \sqrt{I}}, \quad (2.6)$$

где B — константа, зависящая только от P и T , a_0 — теоретическая величина радиуса отдельного гидратированного иона. На практике величина a_0 выбирается такой, чтобы наилучшим образом удовлетворить экспериментальным данным. Некоторые значения параметров уравнения Дебая — Хюккеля приведены в табл. 2.1. Уравнение (2.6) справедливо для значений ионной силы до 10^{-1} .

Для более высоких значений ионной силы уравнение (2.6) может быть преобразовано введением дополнительного члена

$$\lg \gamma_i = \frac{-Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba_0 \sqrt{I}} + CI, \quad (2.7)$$

где C — дополнительная константа [76], которая подбирается теоретически или эмпирически, т.е. по экспериментальным данным. Значение дополнительного члена в уравнении (2.7) состоит в том, что он предсказывает увеличение коэффициентов активности при повышении ионной силы растворов с высокими ее значениями, что согласуется с экспериментальными наблюдениями (рис. 2.2). Вуд [339], используя выражение, аналогичное уравнению (2.7), предсказал растворимость эвапоритовых минералов в очень крепких рассолах. Привлекая экспериментальные данные по простым системам для вычисления константы C , он использовал средние коэффициенты активности солей, а не отдельных ионов.

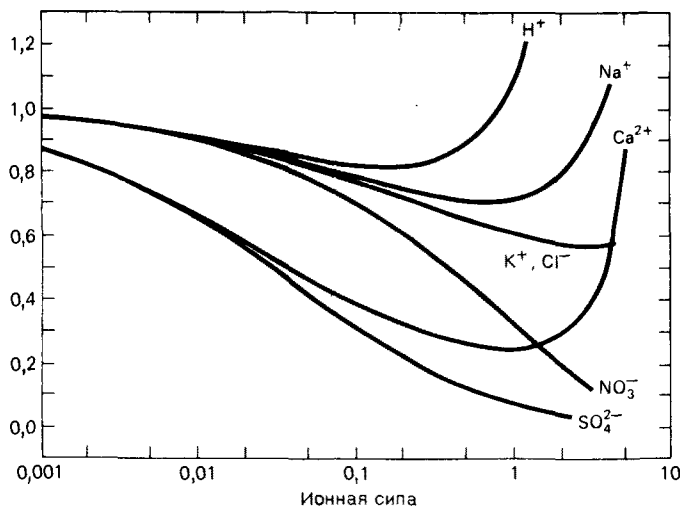
Описание других методов для расчета коэффициентов активности в кон-

Т а б л и ц а 2. 1. Параметры уравнения Дебая — Хюккеля при давлении 1 атм [233, 207]

T, °C	A	B($\times 10^{-8}$)	$\alpha_0(\times 10^8)$	Ион
0	0,4883	0,3241	2,5	NH_4^+
5	0,4921	0,3249	3,0	$\text{K}^+, \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$
10	0,4960	0,3258	3,5	$\text{OH}^-, \text{HS}^-, \text{F}^-$
15	0,5000	0,3262	4,0	$\text{SO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}, \text{HPO}_4^{2-}$
20	0,5042	0,3273	4,0 — 4,5	$\text{Na}^+, \text{HCO}_3^-, \text{H}_2\text{PO}_4^-$
25	0,5085	0,3281	4,5	CO_3^{2-}
30	0,5130	0,3290	5	$\text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{S}^{2-}$
40	0,5221	0,3305	6	$\text{Ca}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$
50	0,5319	0,3321	8	Mg^{2+}
60	0,5425	0,3338	9	$\text{H}^+, \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$

центрированных растворах, таких, как среднесолевой метод и правило Харнеда, дано в литературе, указанной в конце настоящей главы.

Пример 4. Вычислить по уравнению (2.6) коэффициенты активности Ca^{2+} и SO_4^{2-} в растворе, равновесном относительно гипса при 25°C в системе $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Какова растворимость гипса в воде при вычисленных



Р и с. 2.2. Приблизительное изменение коэффициентов активности в зависимости от ионной силы (по Гаррелсу и Крайсту [122]).

коэффициентах активности? Насколько она отличается от растворимости, рассчитанной при условии, что активности равны концентрациям?

Произведение растворимости гипса (см. предыдущие примеры) равно $10^{-4,61}$. В качестве первого приближения допустим, что

$$m_{\text{Ca}^{2+}} = m_{\text{SO}_4^{2-}} = (10^{-4,61})^{1/2} = 4,95 \cdot 10^{-3},$$

$$I = 1/2 (4,95 \cdot 10^{-3} \cdot 4 + 4,95 \cdot 10^{-3} \cdot 4) = 1,98 \cdot 10^{-2}.$$

Из табл. 2.1 находим:

$$A = 0,5085, \quad B = 0,3281 \cdot 10^{-8},$$

$$a_0 = 6 \cdot 10^3 \quad \text{для } \text{Ca}^{2+}, \quad a_0 = 4 \cdot 10^{-8} \quad \text{для } \text{SO}_4^{2-}.$$

Подставляя эти значения в уравнение (2.6), получаем

$$\lg \gamma_{\text{Ca}^{2+}} = -0,224, \quad \gamma_{\text{Ca}^{2+}} = 0,597,$$

$$\lg \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = -0,242, \quad \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,573.$$

Пользуясь этими предварительными значениями, можно более точно вычислить концентрации кальция и сульфата и, следовательно, более точно оценить ионную силу:

$$(m_{\text{Ca}^{2+}} \times 0,597) (m_{\text{SO}_4^{2-}} \times 0,573) = 10^{-4,61}.$$

Поскольку при растворении гипса $m_{\text{Ca}^{2+}}$ должно быть равно $m_{\text{SO}_4^{2-}}$, т.е.

$$m_{\text{Ca}^{2+}} = m_{\text{SO}_4^{2-}} = \left(\frac{10^{-4,61}}{0,597 \times 0,573} \right)^{1/2} = 0,847 \times 10^{-2},$$

то ионная сила равна

$$I = 3,39 \cdot 10^{-2}$$

и

$$\gamma_{\text{Ca}^{2+}} = 0,531, \quad \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,499.$$

Эти значения точнее предварительных оценок и могут быть в свою очередь использованы для еще более точного расчета ионной силы и, следовательно, еще более точного расчета коэффициентов активности. Процедура итераций может быть проведена несколько раз с целью получения значений коэффициентов активности с любой желаемой математической точностью. В итоге получим

$$I = 4,02 \cdot 10^{-2}, \quad \gamma_{\text{Ca}^{2+}} = 0,510, \quad \gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,475.$$

Растворимость гипса в воде в этом случае составит

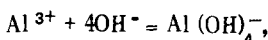
$$\left(\frac{10^{-4,61}}{0,510 \cdot 0,475} \right)^{1/2} = 10,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/кг} = 1,37 \text{ г/л } \text{CaSO}_4 = 1,74 \text{ г/л } \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}.$$

Если принять, что активности равны концентрациям, то растворимость гипса будет равна

$$(10^{-4,61})^{1/2} = 4,95 \cdot 10^{-3} \text{ моль/кг.}$$

Это значение почти равно половине значения, вычисленного по скорректированным активностям. Таким образом, если пренебречь коэффициентами активности, то в данном примере результат получится с удвоенной ошибкой.

Образование комплексов. Определим комплекс как растворенное вещество, состоящее из двух или большего числа менее сложных по структуре веществ, каждое из которых может находиться в водном растворе. Например, Al^{3+} образует комплексы с гидроксильными ионами $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, фторидными ионами (AlF_6^{3-}) и многими органическими веществами. Прочность комплекса обычно выражается *константой устойчивости*, например,



$$K_{\text{уст}} = \frac{a_{\text{Al}(\text{OH})_4^-}}{a_{\text{Al}^{3+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^4}$$

Чем выше значение константы устойчивости комплекса, тем он более стабилен. Иногда в таблицах вместо констант устойчивости приводятся *константы нестойкости* (константы диссоциации), являющиеся величинами, обратными константам устойчивости.

Комплексы удобно разделить на *ионные пары* (например, CaHCO_3^+ , CaCO_3^0 , NaHCO_3^-), которые обычно имеют небольшие значения констант устойчивости и могут не всегда присутствовать в растворе в качестве реально существующих компонентов, и на *координационные соединения*, которые имеют хорошо выраженную структуру и характеризуются, как правило, высокими значениями констант устойчивости.

Одним из результатов комплексообразования является изменение соотношения между активностью и концентрацией. Например, соотношение между $a_{\text{Ca}^{2+}}$ и $m_{\text{Ca}^{2+}}$, устанавливаемое по теории Дебая — Хюккеля, в присутствии комплексов кальция меняется, поскольку величина $m_{\text{Ca}^{2+}}$ не соответствует общей концентрации растворенного кальция $m_{\text{Ca}_{\text{общ}}}$. Если рассматривать только карбонатные комплексы, то

$$m_{\text{Ca}_{\text{общ}}} = m_{\text{Ca}^{2+}} + m_{\text{CaHCO}_3^+} + m_{\text{CaCO}_3^0},$$

где CaCO_3^0 — незаряженный комплекс в растворе, а не твердый карбонат кальция. Если

$$K_{\text{CaHCO}_3^+} = \frac{a_{\text{CaHCO}_3^+}}{a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{HCO}_3^-}} = \frac{m_{\text{CaHCO}_3^+} \cdot \gamma_{\text{CaHCO}_3^+}}{m_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{HCO}_3^-}}$$

и

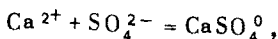
$$K_{\text{CaCO}_3^0} = \frac{a_{\text{CaCO}_3^0}}{a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}} = \frac{m_{\text{CaCO}_3^0} \cdot \gamma_{\text{CaCO}_3^0}}{m_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}},$$

то

$$m_{\text{Ca}_{\text{общ}}} = m_{\text{Ca}^{2+}} \left[1 + K_{\text{CaHCO}_3^+} \cdot \frac{a_{\text{HCO}_3^-} \cdot \gamma_{\text{Ca}^{2+}}}{\gamma_{\text{CaHCO}_3^+}} + \right. \\ \left. + K_{\text{CaCO}_3^0} \cdot \frac{a_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot \gamma_{\text{Ca}^{2+}}}{\gamma_{\text{CaCO}_3^0}} \right].$$

Значение $m_{\text{Ca}^{2+}}$ будет, таким образом, меньше $m_{\text{Ca}_{\text{общ}}}$ на величину, которая зависит от концентраций других ионов в растворе. В системе карбоната кальция указанный эффект относительно невелик из-за сравнительно невысоких значений констант устойчивости комплексов. Однако если рассматривать такие устойчивые комплексы, как $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, то концентрация свободного иона может оказаться ничтожно малой по сравнению с концентрацией комплекса и поведение последнего будет определять химические свойства металла в растворе [см., например, раздел о растворимости $\text{Al}(\text{OH})_3$ в гл. 5].

Пример 5. Комплекс CaSO_4^0 (электрически нейтральное растворенное вещество) имеет константу устойчивости $10^{2,32}$. Какое влияние оказывает присутствие в растворе этого комплекса на растворимость гипса?



$$K_{\text{уст}} = \frac{a_{\text{CaSO}_4^0}}{a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}},$$

$$a_{\text{CaSO}_4^0} = K_{\text{уст}} \cdot a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} = K_{\text{уст}} \cdot K_{\text{пр}}$$

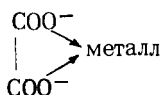
(так как раствор находится в равновесии с гипсом) =

$$10^{2,32} \times 10^{-4,61} = 10^{-2,29} = 5,0 \times 10^{-3}.$$

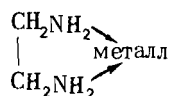
Поскольку CaSO_4^0 — электрически нейтральное соединение, его концентрация приблизительно равна активности. Поэтому концентрация этого комплекса составляет примерно $5,0 \times 10^{-3}$ моль/кг. Растворимость гипса, вычисленная в примере 4, равна $10,1 \times 10^{-3}$ моль/кг, и, следовательно, наличие комплекса увеличивает растворимость гипса на 50% по сравнению с растворимостью, наблюдающейся в отсутствие комплекса.

В комплексе типа координационного соединения *центральный атом* (обычно ион металла) окружен несколькими (в большинстве случаев шестью) *лигандами*. Ими обычно являются анионы или нейтральные вещества, расположенные в определенном геометрическом порядке вокруг центрального атома. В "чистом" растворе большинство переходных металлов находятся в форме аквокомплексов (например, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, в котором Cu^{2+} — центральный атом, а шесть молекул воды — лиганды), и "комплексобразование" может рассматриваться как замещение некоторых или всех координированных молекул воды другими лигандами.

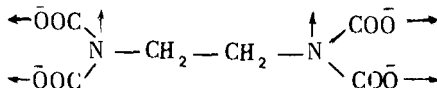
Если лиганд имеет только одну связь, посредством которой он может соединяться с металлом (например, OH^- , NH_3 , Cl^- , F^- , H_2O), то он называется *монодентатным*. Некоторые молекулы могут быть связаны с ионом металла более чем одной связью, и тогда они называются *полидентатными* лигандами. Например, ион оксалата в соединении типа



координируется с ионом металла через два атома кислорода и является *бидентатным* лигандом. Этилендиамин в соединении

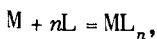


может координироваться с металлом через два атома азота, а анион этилендиаминтетрауксусной кислоты



— с одним ионом металла через четыре атома кислорода и два атома азота, образуя шестидентатный лиганд. Значительная часть растворенных в природных водах органических веществ (так называемые гуминовые кислоты и фульвокислоты) функционируют в отношении переходных металлов как полидентатные лиганды. Комплексы, включающие полидентатные лиганды, называются *хелатными*. В целом они более устойчивы, чем комплексы с монодентатными лигандами. Чем больше комплексующих групп содержат полидентатные лиганды, тем более устойчивы комплексы.

Хелатные комплексы играют существенную роль в химии переходных металлов и некоторых многовалентных катионов (например, Al^{3+}), содержащихся в природных водах. Рассмотрим образование комплекса, состоящего из иона металла M и лиганда L :



$$K_{\text{уст}} = \frac{a_{\text{ML}_n}}{a_{\text{M}} \cdot a_{\text{L}}^n}.$$

Индекс n показывает, что при низкой концентрации лигандов в значительных количествах будут присутствовать только комплексы, содержащие одну-две группы лигандов. Хелатные лиганды содержат несколько комплексующих групп в одной молекуле, поэтому величина n естественно мала. При сочетании высокого значения $K_{уст}$ и низкого значения n комплексы хелатного типа играют важную роль даже в условиях очень низких концентраций металла и хелатного агента.

Ионная форма хелатного агента:

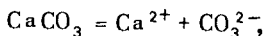
— COO^- в противоположность $-\text{COOH}$
или

$\text{>}\overset{+}{\text{N}}\text{H}$ в противоположность >N

может оказывать большое влияние на константу устойчивости хелатного комплекса. По этой причине устойчивость многих комплексов рассматриваемого типа сильно зависит от pH.

Все комплексы типа ионных пар кинетически неустойчивы, т.е. они быстро образуются и разрушаются при изменении состава растворов. Некоторые комплексы координационного типа также кинетически неустойчивы, однако среди них встречаются и инертные комплексы.

Кажущиеся константы равновесия. Другим подходом к проблеме определения соотношений между активностью и концентрацией является использование *кажущихся констант равновесия*. Рассмотрим раствор, находящийся в равновесии с кальцитом:



$$K_{\text{равн}} = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}} = m_{\text{Ca}_{\text{общ}}} \cdot m_{\text{CO}_3_{\text{общ}}} \cdot \gamma_{\text{Ca}^{2+}}^* \cdot \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}^*.$$

Индекс "общ" указывает на общую аналитическую концентрацию (включая комплексные формы). $\gamma_{\text{Ca}^{2+}}^*$ и $\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}^*$ представляют собой *стехиометрические коэффициенты активности*, которые связывают активности отдельных ионов с их общими аналитическими концентрациями. Стехиометрические коэффициенты активности отличаются от рассмотренных выше ионных коэффициентов активности тем, что в первых учитывается эффект комплексообразования, а во вторых такого учета нет.

Кажущаяся константа равновесия $K'_{\text{равн}}$ выражается уравнением

$$K'_{\text{равн}} = m_{\text{Ca}_{\text{общ}}} \cdot m_{\text{CO}_3_{\text{общ}}} = \frac{K_{\text{равн}}}{\gamma_{\text{Ca}^{2+}}^* \cdot \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}^*}$$

и, по существу, аналогична термодинамической константе равновесия, но для ее расчета используются общие аналитические концентрации, а не активности.

Величина кажущейся константы равновесия включает поправки на соотношение активностей и концентраций, а также эффекты комплексообразования. Кажущуюся константу нельзя определить по стандартным термодинамическим данным, но нередко можно измерить экспериментально (см., например, определение щелочности титрованием в гл. 3). Этот подход используется главным образом для морской воды, потому что в ней концентрации главных ионов (которые в основном определяют коэффициенты активности) почти постоянны. А поскольку коэффициенты активности постоянны, то кажущиеся константы равновесия, измеренные однажды, могут быть использованы практически во всей океанической системе (см., например [98]). Состав большей части других природных вод варьирует в такой степени, что кажущаяся константа равновесия, измеренная для любой воды, применима для расчетов, касающихся только этой воды, поэтому указанный подход не находит широкого применения.

В целом наиболее удобный расчет коэффициентов активности и состояний насыщения относительно твердых фаз заключается в применении компьютерных программ; этот вопрос обсуждается в гл. 14.

ДИФфуЗИЯ

Диффузия — это миграция химического вещества под действием градиента его концентрации (или, более строго, его химического потенциала). Этот процесс следует отличать от *конвекции*, которая представляет собой перенос вещества при физическом перемещении среды, его содержащей. Математически диффузия описывается первым и вторым законами Фика.

первый закон: $J = D \operatorname{grad} C$ или (в одном направлении) $J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$,

второй закон: $\frac{\partial C}{\partial t} = -\operatorname{div} J = \operatorname{div} (D \operatorname{grad} C)$ или (в одном направлении)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}.$$

Здесь J — поток вещества, который представляет собой его массу, проходящую через единицу площади в единицу времени; C — концентрация в единицах массы на единицу объема; D — коэффициент диффузии; x — линейное расстояние; t — время; div и grad — векторные операторы, являющиеся лаконичным способом обобщения одномерного случая до трехмерного. Знак минус в первом законе Фика указывает на то, что поток направлен противоположно градиенту концентрации. Первый закон Фика служит в основном для расчетов применительно к *стационарным* системам, в любой точке которых концентрации не изменяются во времени. Второй закон применяется прежде всего для систем, которые не находятся в стационарном состоянии.

Коэффициенты диффузии большинства веществ в водном растворе варьируют от 10^{-6} до 10^{-5} см²/с [280, 213]. В твердых веществах они значительно меньше указанных значений. Диффузия в водонасыщенном осадке осуществля-

ется в основном через поровую воду. Скорость диффузии в этом случае ниже, чем в чистой воде, потому что пористость осадка меньше 1, т.е. часть площади поперечного сечения составляют твердые частицы, препятствующие диффузии, а пути, по которым должно диффундировать вещество, не прямолинейные. Эти факторы можно учесть, если использовать коэффициент эффективной диффузии D' . Бернер [20] приводит соотношение

$$D' = \frac{D\phi}{\theta^2},$$

где D — коэффициент диффузии в растворе, ϕ — пористость, θ — коэффициент извилистости, равный отношению фактической протяженности синусообразного пути диффузии к расстоянию по прямой от его начала до конца.

Пример 6. Концентрация Mg^{2+} в поровой воде морского осадка уменьшается линейно от 1300 млн⁻¹ на его поверхности до 1100 млн⁻¹ на глубине 1 м. Принимая, что скорость седиментации равна нулю и что единственным процессом переноса в системе является диффузия, определить приток Mg^{2+} в осадок. Примем пористость осадка равной 0,7, коэффициент извилистости равным 1,3 и коэффициент диффузии Mg^{2+} в воде — 5×10^{-6} см²/с.

Коэффициент эффективной диффузии

$$D' = \frac{D\phi}{\theta^2} = 2,07 \times 10^{-6}.$$

Градиент концентрации равен 200 млн⁻¹/м, или $8,23 \times 10^{-3}$ моль/л · м, или $8,23 \times 10^{-6}$ моль/см³ · см.

$$\begin{aligned} J &= D' \frac{\partial C}{\partial x} = -2,07 \cdot 10^{-6} \times 8,23 \cdot 10^{-6} \text{ моль/см}^2 \cdot \text{с} = \\ &= -1,70 \cdot 10^{-13} \text{ моль/см}^2 \cdot \text{с} = -5,38 \cdot 10^{-6} \text{ моль/см}^2 \cdot \text{год} = \\ &= -0,13 \text{ мг/см}^2 \cdot \text{год}. \end{aligned}$$

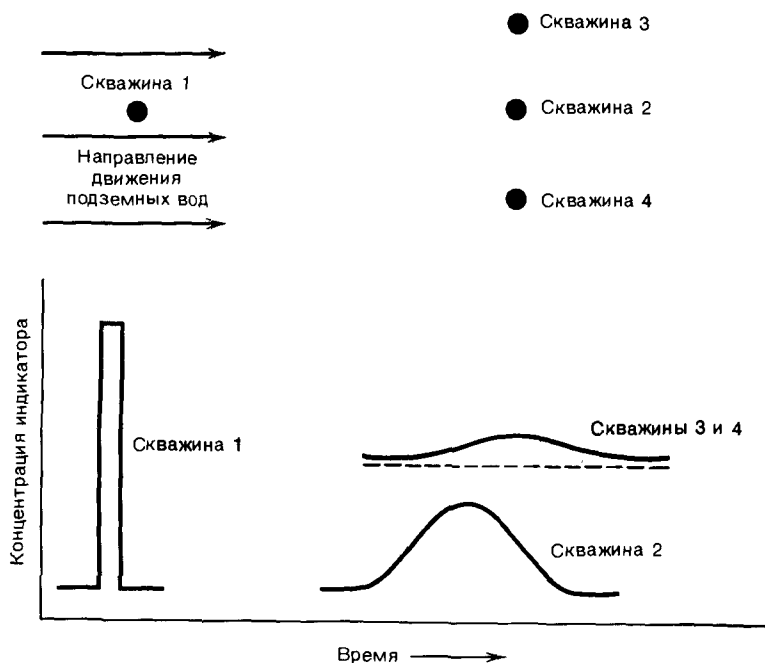
Таким образом, приток Mg^{2+} в осадок равен 0,13 мг/см² · год.

Решение задач, аналогичных приведенной выше, требует более сложных расчетов, поскольку такие ионы, как Mg^{2+} , не могут диффундировать самостоятельно. Для сохранения баланса зарядов необходимо, чтобы какой-либо анион диффундировал в том же направлении или другой катион — в противоположном направлении. При малых концентрациях веществ в растворе этим перекрестным эффектом можно пренебречь, однако для ионов с максимальными концентрациями он может играть важную роль [14, 205, 284]. Еще одна сложность состоит в том, что в природных системах диффузия ионов в осадке сопровождается адсорбцией или реакциями ионного обмена между осадком и раствором. Общим эффектом таких реакций является снижение скорости миграции ионов по сравнению с расчетными данными, основанными только на процессе диффузии (гл. 4 и 14).

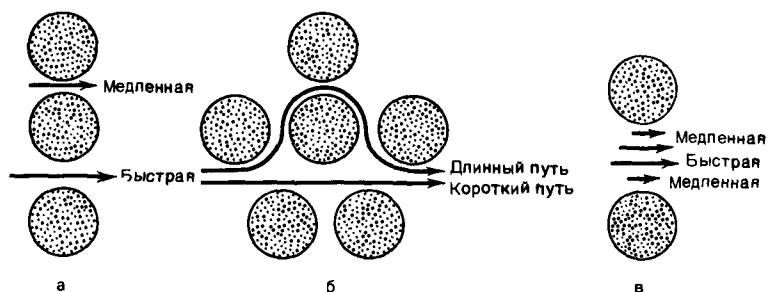
Выше достаточно подробно был рассмотрен процесс *молекулярной диффузии*, когда молекулы или ионы диффундируют в статической среде. С помощью таких же уравнений могут быть описаны еще два важных процесса — *турбулентная диффузия* и *гидродинамическая* (или *механическая*) *дисперсия*.

Турбулентная диффузия. Огромные массы поверхностных вод, заключенные в озерах и Мировом океане, никогда не бывают неподвижными. Они находятся в непрерывном движении, причем движение происходит в виде турбулентных, а не ламинарных потоков. Турбулентное перемещение воды не означает, что она движется быстро. Просто имеется в виду, что структура потока достаточно сложная, с многочисленными завихрениями. Если в такой водной массе существует градиент концентрации некоторых веществ, то процесс смешения, связанный с турбулентным течением, приводит к переносу растворенного вещества из области высокой в область низкой его концентрации, как и при молекулярной диффузии. Этот процесс называется турбулентной диффузией, которая математически выражается уравнениями, аналогичными уравнениям законов Фика, за исключением того, что константа D , являющаяся теперь *коэффициентом турбулентной диффузии*, на несколько порядков превышает коэффициент молекулярной диффузии. Коэффициент турбулентной диффузии может также существенно изменяться в зависимости от направления переноса. Например, в стратифицированном озере (гл. 12) коэффициент турбулентной диффузии в горизонтальном направлении может быть значительно больше, чем в вертикальном.

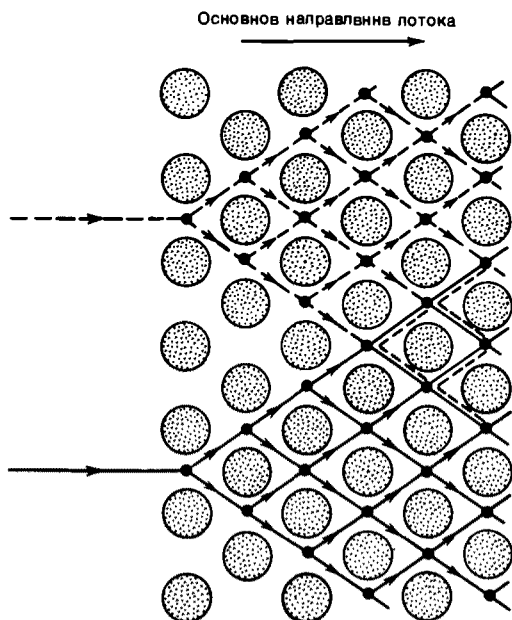
Дисперсия. Дисперсия — это процесс смешения, происходящий при прохождении флюида через пористую среду. Если идеальный индикатор (т.е. вещество, которое не взаимодействует с твердыми фазами, а только переносится растворителем) быстро нагнетается ("мгновенный импульс") в скважину 1 (рис. 2.3), а контроль за его концентрацией ведется в скважинах 2 — 4, то изменение последней во времени будет приблизительно таким, как показано на рис. 2.3. При этом наблюдаются два эффекта: 1) резкий пик концентрации индикатора в скважине 1 становится диффузионным (и его максимальная величина снижается); 2) индикатор наблюдается также в скважинах, не находящихся непосредственно ниже по течению потока от нагнетательной скважины. Первый эффект называется *продольной дисперсией*, второй — *поперечной*. Продольную дисперсию можно объяснить различной скоростью воды в более крупных и менее крупных порах, различной длиной пути в поровых системах или различной скоростью раствора в центре поры и на ее краях (рис. 2.4). Поперечная дисперсия может быть вызвана (даже в отсутствие турбулентности) сетью путей через поры или трещины в водоносном горизонте (рис. 2.5). Поскольку дисперсия зависит от геометрии пор или трещин, она обычно различна в разных направлениях. Хотя дисперсия рассматривается качественно, нет единого мнения относительно того, что отражают числовые значения D (т.е. коэффициента дисперсии) в конкретной системе водоносных горизонтов.



Р и с. 2.3. Схематическое представление эффектов дисперсии.



Р и с. 2.4. Характер продольной дисперсии в зависимости от сечения пор (а), длины пути в поровой системе (б) и скорости движения в середине и на краю поры (в).



Р и с. 2.5. Упрощенная модель поперечной дисперсии; в каждом пункте, отмеченном черной точкой, поток разделяется на две части, каждая из которых при движении огибает противоположные стороны зерна.

Контрольные вопросы

Используйте данные, приведенные в приложении или таблицах. Примите температуру равной 25°C и пренебрегите комплексообразованием (если нет других указаний).

1. Какой из минералов (гипс или ангидрит) более устойчив в водном растворе при 25°C ?
2. Каково кажущееся произведение растворимости гипса в воде при 25°C ?
3. Вычислите произведение растворимости гипса при 40°C . Увеличивается или уменьшается растворимость гипса с ростом температуры?
4. Какова растворимость BaSO_4 в воде? Насколько она изменится, если предположить, что активности, равные концентрациям, заменены на активности, вычисленные по уравнению Дебая – Хюккеля?
5. Если вода имеет химический состав

Na^+ 120 млн $^{-1}$	SO_4^{2-} 300 млн $^{-1}$
K^+ 15 "	Cl^- 15 "
Ca^{2+} 38 "	HCO_3^- 150 "

Mg^{2+}	22 "млн ⁻¹	SiO_2	21 " млн ⁻¹
Sr^{2+}	0,8 "	pH	7,4 "

то:

- Каковы эти концентрации в ммоль/кг?
- Существует ли баланс зарядов (т.е. равны ли суммы положительных и отрицательных зарядов)?
- Каковы коэффициенты активности Sr^{2+} и SO_4^{2-} в воде?
- Насколько вода пересыщена или ненасыщена относительно $SrSO_4$?

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Bemer R.A., 1971. Principles of Chemical Sedimentology. McGraw-Hill, New York, 240 pp.

Рассмотрение вопроса о соотношении активности и концентрации в природных водах. Обсуждение уравнений диффузии применительно к поровым водам осадков.

Brownlow A.H., 1979. Geochemistry. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 498 pp.

Введение в геохимию. Термодинамические основы рассмотрены в гл. 3. *Garrels R.M. and C.L. Christ*, 1965. Solutions, Minerals and Equilibria. Harper & Row, New York, 450 pp.

Популярное введение в термодинамику низкотемпературных геохимических систем. Имеется русский перевод: Гаррелс Р.М. и Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М., "Мир", 1961.

Leman A., 1979. Geochemical Processes. Wiley-Interscience, New York, 481 pp.

Дисперсия и диффузия рассмотрены в гл. 2 и 3.

Stumm W. and J.J. Morgan, 1981. Aquatic Chemistry, 2nd. ed. Wiley-Interscience, New York, 583 pp.

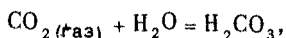
Подробно рассмотрена химия растворов применительно к природным водам.

Карбонатная система и контроль величин рН

СИСТЕМА УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

Величины рН большей части природных вод контролируются реакциями с участием карбонатной системы. Карбонатная система рассматривается здесь как пример кислотно-основных систем в целом; соотношения, характерные для карбонатного равновесия, могут быть с некоторыми изменениями использованы для равновесий между формами фосфорной, сероводородной и кремневой кислот.

На контакте с водой углекислый газ растворяется в ней до тех пор, пока не наступит равновесие. В условиях равновесия концентрация (или, строго говоря, активность) растворенной двуокиси углерода пропорциональна давлению (или, точнее, фугитивности) CO_2 в газовой фазе. В условиях земной поверхности разностью между парциальным давлением и фугитивностью можно пренебречь. Обычно считают, что вся растворенная двуокись углерода уходит на образование угольной кислоты H_2CO_3 . Поэтому реакция растворения углекислого газа в воде имеет вид



и константа равновесия CO_2 равна

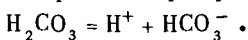
$$K_{\text{CO}_2} = \frac{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{P_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3.1)$$

В разбавленных растворах активность воды $a_{\text{H}_2\text{O}}$ очень близка к 1 (в морской воде ее значение составляет 0,98); в данном случае отклонением от 1 можно пренебречь. Фактически большая часть растворенной двуокиси углерода находится в форме сольватированной CO_2 , а не в виде H_2CO_3 , однако в условиях равновесия истинная химическая форма растворенной двуокиси углерода не влияет на рассматриваемое равновесное соотношение. Считая, что растворенная двуокись углерода полностью находится в виде H_2CO_3 , используем константу равновесия, отвечающую этому условию. Тогда уравнение (3.1) упрощается до уравнения

$$a_{\text{H}_2\text{CO}_3} = K_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2} \quad (3.2)$$

Таким образом, каждому значению P_{CO_2} соответствует определенное значение $a_{\text{H}_2\text{CO}_3}$, а каждому значению $a_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ — определенное значение P_{CO_2} . В литературе величина $a_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ нередко рассматривается как соответствующая P_{CO_2} даже в отсутствие газовой фазы.

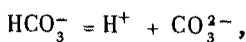
Так как H_2CO_3 — кислота, то она стремится диссоциировать на ионы водорода и гидрокарбоната:



Константа равновесия этой реакции

$$K_1 = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}. \quad (3.3)$$

Гидрокарбонатный ион также диссоциирует:



$$K_2 = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{HCO}_3^-}}. \quad (3.4)$$

Значения K_{CO_2} , K_1 и K_2 приведены в табл. 3.1.

Т а б л и ц а 3.1. Константы равновесия для карбонатной системы ($pK = -\lg K$)

Т, °С	pK_{CO_2}	pK_1	pK_2	$pK_{\text{H}_2\text{O}}$	$pK_{\text{кальц}}$		
	[55, 100]	[144, 145]	[147]	[146]	1 ^а	2 ^б	3 ^б
0	1,12	6,58	10,62	14,93	8,02	8,35	8,39
5	1,19	6,52	10,56		8,09	8,35	8,40
10	1,27	6,47	10,49		8,15	8,36	8,41
15	1,32	6,42	10,43	14,35	8,22	8,37	8,42
20	1,41	6,38	10,38	14,17	8,28	8,39	8,45
25	1,47	6,35	10,33	14,00	8,34	8,42	8,47
30	1,53	6,33	10,29	13,83	8,40	8,45	8,51
40	1,64	6,30	10,22		8,52	8,53	8,59
50	1,72	6,29	10,17	13,26	8,63	8,63	8,70

^а По Ларсону и Басуэллу [216]; общепринятые значения, используемые в настоящей книге. ^б Рассчитаны по Якобсону и Лангмюру [184]. Значения в колонке 3 рассчитаны без учета комплексообразования. Расчет $K_{\text{кальц}}$ по экспериментальным данным зависит от допускаемой устойчивости комплексов $(\text{CaCO}_3)^0$ и $(\text{CaHCO}_3)^+$.

Из уравнений (3.3) и (3.4) видно, что отношения $a_{\text{H}_2\text{CO}_3}/a_{\text{HCO}_3^-}$ и $a_{\text{HCO}_3^-}/a_{\text{CO}_3^{2-}}$ зависят от рН раствора. Когда рН принимается за независимую переменную, система $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ не обсуждается. Например, чтобы получить $\text{pH} > 7$, необходимо ввести катион, отличающийся от H^+ . Если взять раствор, в котором суммарная активность карбонатных веществ равна 10^{-2} моль/кг, то можно вычислить активность каждого из них в зависимости от рН:

$$10^{-2} = a_{\text{H}_2\text{CO}_3} + a_{\text{HCO}_3^-} + a_{\text{CO}_3^{2-}}.$$

Из уравнения (3.3) следует

$$\frac{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{a_{\text{HCO}_3^-}} = \frac{a_{\text{H}^+}}{K_1} = 10^{+6,4} \cdot a_{\text{H}^+} \text{ при } 25^\circ\text{C}.$$

Пренебрегая в данном случае очень низким содержанием CO_3^{2-} и округляя величину K_1 до $10^{-6,4}$, получаем, что при рН, равном 6,4, активности H_2CO_3 и HCO_3^- будут одинаковы:

$$\frac{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{a_{\text{HCO}_3^-}} = \frac{10^{-6,4}}{10^{-6,4}} = 1,$$

$$a_{\text{H}_2\text{CO}_3} + a_{\text{HCO}_3^-} = 10^{-2},$$

$$a_{\text{H}_2\text{CO}_3} = a_{\text{HCO}_3^-} = 0,5 \times 10^{-2} = 10^{-2,3}.$$

При рН, равном 5,4,

$$\frac{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{a_{\text{HCO}_3^-}} = \frac{10^{-5,4}}{10^{-6,4}} = 10^{+1},$$

$$a_{\text{H}_2\text{CO}_3} + a_{\text{HCO}_3^-} = 10^{-2},$$

$$a_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 0,9 \times 10^{-2} = 10^{-2,05},$$

$$a_{\text{HCO}_3^-} = 0,1 \times 10^{-2} = 10^{-3}.$$

Тот же расчет дает при рН, равном 4,4,

$$a_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 10^{-2,994}, \quad a_{\text{HCO}_3^-} = 10^{-4},$$

при рН, равном 7,4,

$$a_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 10^{-3}, \quad a_{\text{HCO}_3^-} = 10^{-2,05}$$

и при рН, равном 6,4,

$$a_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 10^{-4}, \quad a_{\text{HCO}_3^-} = 10^{-2,004}.$$

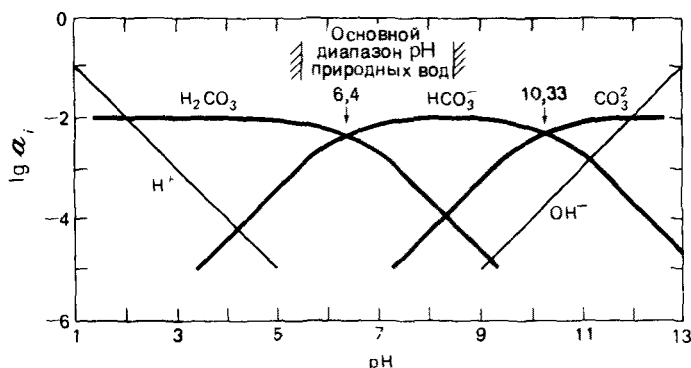
Таким образом, только при рН, близком к 6,4, оба вещества имеют сравнимые активности и, следовательно, концентрации. При рН ниже 6 почти все растворенные карбонатные вещества находятся, по существу, в форме H_2CO_3 , а при рН выше 7 — в форме HCO_3^- .

Отношение активностей ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} , согласно уравнению (3.4), равно

$$\frac{a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{CO}_3^{2-}}} = \frac{a_{\text{H}^+}}{10^{-10,33}}.$$

Данное уравнение представляет собой точный аналог уравнения для $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$, за исключением того, что точка пересечения кривых на графике (рис. 3.1) соответствует значению рН 10,33, а не 6,4. При рН выше 10,33 активность HCO_3^- быстро уменьшается, а при рН ниже 10,33 столь же быстро снижается активность CO_3^{2-} . Эти соотношения показаны на рис. 3.1. Графики такого типа иногда называют *диаграммой Бьеррума*. Так как точки пересечения кривых значительно удалены друг от друга, мы вправе пренебречь CO_3^{2-} при рассмотрении пары $\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{HCO}_3^-$ и H_2CO_3 при рассмотрении пары $\text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}$.

Из рис. 3.1 следует, что в большей части природных вод концентрация CO_3^{2-} мала по сравнению с концентрацией HCO_3^- . Лишь в отдельных типах вод, обычно сильноминерализованных, рН превышает 9.



Р и с. 3.1. Активности различных веществ в карбонатной системе в зависимости от рН при условии, что $\Sigma \text{CO}_2 = 10^{-2}$ г · моль/кг и $T = 25^\circ\text{C}$. Активности ионов H^+ и OH^- определены по значению рН. Диаграмма служит примером построения графика Бьеррума.

ЩЕЛОЧНОСТЬ И КРИВЫЕ ТИТРОВАНИЯ

В предыдущем разделе отмечалось, что растворы при pH больше 7 должны содержать кроме водорода и другие катионы. В этом можно убедиться, рассмотрев баланс электрических зарядов ионов. Электронейтральность растворов, означающая, что сумма положительных зарядов катионов равна сумме отрицательных зарядов анионов, является основополагающим принципом химии растворов

$$\sum m_i z_i = 0,$$

где m — концентрация и z — заряд (электровалентность) i -го иона.

Для системы $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ уравнение баланса зарядов имеет вид

$$m_{\text{H}^+} = m_{\text{HCO}_3^-} + 2 m_{\text{CO}_3^{2-}} + m_{\text{OH}^-}.$$

При $\text{pH} = 7$ $m_{\text{H}^+} = m_{\text{OH}^-}$ (константа диссоциации воды $K_{\text{H}_2\text{O}}$ равна 10^{-14} при 25°C). Таким образом, если $m_{\text{HCO}_3^-}$ или $m_{\text{CO}_3^{2-}}$ имеет какое-либо конечное значение, то m_{H^+} должна соответственно быть выше, чем m_{OH^-} , и раствор будет иметь pH ниже 7. Если в систему ввести натрий, то получим следующее уравнение баланса зарядов:

$$m_{\text{H}^+} + m_{\text{Na}^+} = m_{\text{HCO}_3^-} + 2 m_{\text{CO}_3^{2-}} + m_{\text{OH}^-},$$

при этом величина m_{H^+} , а следовательно, и pH могут изменяться в любую сторону. В близких к нейтральным растворах величины m_{H^+} , m_{OH^-} и $m_{\text{CO}_3^{2-}}$ чрезвычайно малы по сравнению с величинами m_{Na^+} и $m_{\text{HCO}_3^-}$, поэтому уравнение баланса зарядов упрощается:

$$m_{\text{Na}^+} = m_{\text{HCO}_3^-}.$$

Объединяя уравнения (3.2) и (3.3), получаем

$$\alpha_{\text{H}^+} \cdot \alpha_{\text{HCO}_3^-} = K_1 \cdot K_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}.$$

Таким образом, при постоянной величине P_{CO_2} активность иона водорода обратно пропорциональна концентрации гидрокарбоната. В отсутствие других анионов, таких, как Cl^- и SO_4^{2-} , общая концентрация катионов (с учетом их зарядов) будет приблизительно равна концентрации гидрокарбоната, и следовательно, pH и соленость богатых гидрокарбонатом вод являются обратно пропорциональными величинами.

Уравнение баланса зарядов может быть расширено путем включения всех растворенных веществ:

$$m_{\text{Na}^+} + m_{\text{K}^+} + 2 m_{\text{Ca}^{2+}} + 2 m_{\text{Mg}^{2+}} + \dots = m_{\text{Cl}^-} + 2 m_{\text{SO}_4^{2-}} + m_{\text{NO}_3^-} + m_{\text{HCO}_3^-} +$$

$$+ 2 m_{\text{CO}_3^{2-}} + m_{\text{OH}^-} + m_{\text{B(OH)}_4^-} + m_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-} + m_{\text{HS}^-} + m_{\text{органических анионов}} + \dots \quad (3.5)$$

Такие ионы, как Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} и NO_3^- , могут рассматриваться как "*консервативные*", так как их концентрации не зависят от изменений pH, давления или температуры (в пределах изменения последних вблизи поверхности земли и при отсутствии процессов растворения или осаждения твердых фаз). Процессы комплексообразования (гл. 2) не влияют на уравнение баланса зарядов, если в нем используются общие аналитические концентрации всех веществ.

Уравнение (3.5) можно переписать в следующем виде

$$\sum \text{консервативных катионов (в эквивалентах)} - \sum \text{консервативных анионов (в эквивалентах)} = m_{\text{HCO}_3^-} + m_{\text{CO}_3^{2-}} + m_{\text{B(OH)}_4^-} + m_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-} + m_{\text{HS}^-} + m_{\text{органических анионов}} + m_{\text{OH}^-} - m_{\text{H}^+} \quad (3.6)$$

Правая часть уравнения (3.6) представляет собой *общую щелочность*, которая формально определяется как сумма эквивалентов оснований, титруемых сильными кислотами [312]. Если pH раствора постепенно уменьшается при добавлении сильной кислоты (например, HCl), то все анионы в правой части уравнения будут превращаться в электронейтральные формы [H_2CO_3 , B(OH)_3 , H_4SiO_4 , H_2S , органические кислоты, H_2O]. Количество кислоты, необходимое для полной нейтрализации раствора, измерить нетрудно (см. ниже), а это позволяет легко определить общую щелочность. Поскольку члены левой части уравнения (3.6) не зависят от P или T , то общая щелочность также не должна от них зависеть и, следовательно, она является консервативной величиной. В то же время отдельные члены правой части уравнения (3.6) неконсервативны. Например, при изменении T изменяется величина K_2 , а вместе с ней и отношение $m_{\text{HCO}_3^-}/m_{\text{CO}_3^{2-}}$.

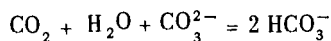
В большей части природных вод концентрации бората, гидросульфида, анионов кремневой и органических кислот, ионов гидроксила и водорода весьма низкие по сравнению с концентрациями гидрокарбоната и карбоната. В этих условиях

$$\text{щелочность} = m_{\text{HCO}_3^-} + 2 m_{\text{CO}_3^{2-}}.$$

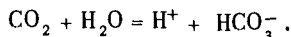
Выражение $(m_{\text{HCO}_3^-} + 2 m_{\text{CO}_3^{2-}})$ представляет собой *карбонатную щелочность*.

В большей части природных вод карбонатная щелочность приблизительно равна общей щелочности и, следовательно, также является консервативной величиной. Щелочность не зависит от P_{CO_2} , потому что этот компонент не входит

непосредственно в уравнение баланса зарядов. Хотя увеличение P_{CO_2} вызывает повышение $m_{\text{HCO}_3^-}$, реакция имеет вид



или



В первом случае возрастание щелочности за счет повышения $m_{\text{HCO}_3^-}$ строго балансируется уменьшением ее за счет снижения $m_{\text{CO}_3^{2-}}$. Во втором случае возрастание HCO_3^- балансируется увеличением H^+ , поэтому общее изменение щелочности равно нулю.

Сумма растворенных карбонатных веществ (ΣCO_2) также представляет собой консервативную величину при условии, что обмен между раствором и газовой фазой отсутствует:

$$\Sigma \text{CO}_2 = m_{\text{H}_2\text{CO}_3} + m_{\text{HCO}_3^-} + m_{\text{CO}_3^{2-}}.$$

ΣCO_2 есть не что иное, как сумма всех форм окисленного углерода. Она может изменяться лишь при добавлении к раствору или выведении из него окисленного углерода, а также вследствие окислительно-восстановительных реакций с участием органического углерода, но такие реакции относятся к иному классу, нежели реакции, рассмотренные при определении понятия консервативных веществ.

Определение щелочности титрованием. Титрование щелочности — важная аналитическая процедура в химическом анализе природных вод. Поскольку кривая титрования проливает свет на стабильность pH и буферность растворов, то ее следует рассмотреть более детально.

З а д а ч а. Предположим, что мы имеем в закрытом сосуде 1 л 5×10^{-3} -моляльного раствора Na_2CO_3 без газовой фазы; добавим в него v мл 1-моляльной HCl . Как изменяется pH при изменении v , если принять, что все коэффициенты активности равны единице, газовая фаза не образуется и общий объем остается неизменным (1 л)?

Начальные условия (перед добавлением кислоты):

$$m_{\text{Na}^+} = 10^{-2}, \quad \Sigma \text{CO}_2 = 5 \times 10^{-3} \text{ моль.}$$

Уравнение баланса зарядов имеет вид

$$m_{\text{Na}^+} = m_{\text{HCO}_3^-} + 2 m_{\text{CO}_3^{2-}} + m_{\text{OH}^-} - m_{\text{H}^+}.$$

Перед добавлением HCl величина m_{H^+} ничтожно мала по сравнению с другими членами уравнения, поэтому

$$m_{\text{Na}^+} = m_{\text{HCO}_3^-} + 2 m_{\text{CO}_3^{2-}} + m_{\text{OH}^-} \quad (3.7)$$

$$\Sigma \text{CO}_2 = m_{\text{H}_2\text{CO}_3} + m_{\text{HCO}_3^-} + m_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (3.8)$$

Поскольку раствор Na_2CO_3 имеет щелочную реакцию, можно предположить, что $m_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ будет небольшой по сравнению с $m_{\text{HCO}_3^-}$ и $m_{\text{CO}_3^{2-}}$. Тогда

уравнение (3.8) примет вид

$$\Sigma \text{CO}_2 = m_{\text{HCO}_3^-} + m_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (3.9)$$

Умножая уравнение (3.9) на 2 и вычитая его из уравнения (3.7), получаем

$$m_{\text{Na}^+} - 2 \Sigma \text{CO}_2 = -m_{\text{HCO}_3^-} + m_{\text{OH}^-}.$$

Поскольку $m_{\text{Na}^+} = 2 \Sigma \text{CO}_2$ (в молекуле Na_2CO_3 два атома Na приходятся на CO_3), то

$$m_{\text{HCO}_3^-} = m_{\text{OH}^-} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{H}^+}} \quad (3.10)$$

Уравнение (3.10) может быть выведено и интуитивно; в процессе преобразования любого количества CO_3^{2-} в HCO_3^- происходит потеря одного отрицательного заряда на каждую молекулу. Поскольку раствор всегда остается электрически нейтральным, необходимо поступление дополнительного отрицательного заряда. Единственная для этого возможность — образование гидроксила, т.е. одного иона OH^- на каждый ион HCO_3^- , образованный из CO_3^{2-} .

Уравнение (3.4) при активностях, равных концентрациям, имеет вид

$$K_2 = \frac{m_{\text{H}^+} \cdot m_{\text{CO}_3^{2-}}}{m_{\text{HCO}_3^-}}.$$

Подставляя в него уравнение (3.10), получаем

$$K_2 = \frac{m_{\text{H}^+}^2 \cdot m_{\text{CO}_3^{2-}}}{K_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3.11)$$

Подставляя далее уравнение (3.11) в уравнение (3.7), находим

$$m_{\text{Na}^+} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{H}^+}} + \frac{2 K_2 \cdot K_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{H}^+}^2} + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{H}^+}}.$$

После подстановки численных значений m_{Na^+} и констант равновесия, а также решения квадратного уравнения получим $m_{\text{H}^+} = 10^{-10,96}$. Это означает, что pH раствора перед добавлением в него кислоты равен 10,96. При этом значении pH предположение о том, что величиной $m_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ в уравнении (3.8) можно пренебречь, вполне оправданно.

При добавлении кислоты катион H^+ вовлекается в реакцию, а анион Cl^- просто накапливается в растворе. Добавление v мл кислоты приводит к следующему уравнению баланса зарядов:

$$m_{\text{Na}^+} - m_{\text{Cl}^-} = m_{\text{HCO}_3^-} + 2 m_{\text{CO}_3^{2-}} + m_{\text{OH}^-} - m_{\text{H}^+},$$

$$10^{-2} - 10^{-3} v = m_{\text{HCO}_3^-} + 2 m_{\text{CO}_3^{2-}} + m_{\text{OH}^-} - m_{\text{H}^+}. \quad (3.12)$$

После преобразования уравнения (3.3) и (3.4) имеют вид

$$m_{\text{HCO}_3^-} = \frac{K_1 \cdot m_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{m_{\text{H}^+}}, \quad (3.13)$$

$$m_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{K_2 \cdot m_{\text{HCO}_3^-}}{m_{\text{H}^+}}. \quad (3.14)$$

Подставляя уравнение (3.13) в уравнение (3.14), получаем

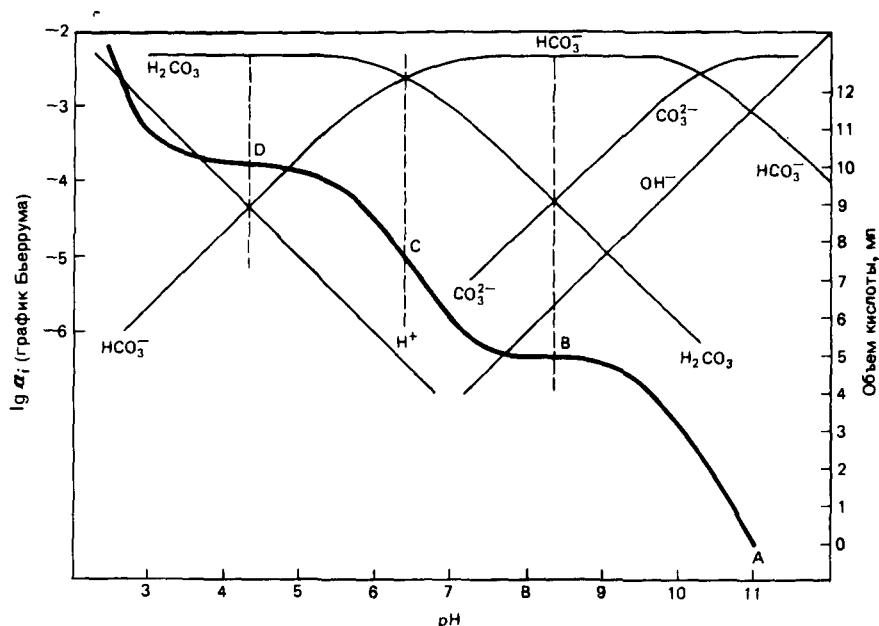
$$m_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot m_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{m_{\text{H}^+}^2}. \quad (3.15)$$

Подстановка в уравнение (3.12) уравнений (3.13) и (3.15), а также выражения для $K_{\text{H}_2\text{O}}$ приводит к уравнению

$$10^{-2} - 10^{-3} v = \frac{K_1 \cdot m_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{m_{\text{H}^+}} + \frac{2 K_1 \cdot K_2 \cdot m_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{m_{\text{H}^+}^2} + \frac{10^{-14}}{m_{\text{H}^+}} - m_{\text{H}^+}, \quad (3.16)$$

а подстановка уравнений (3.13) и (3.15) в уравнение (3.8) дает

$$5 \times 10^{-3} = m_{\text{H}_2\text{CO}_3} + \frac{K_1 \cdot m_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{m_{\text{H}^+}} + \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot m_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{m_{\text{H}^+}^2}. \quad (3.17)$$



Р и с. 3.2. Кривая титрования кислотой $5 \cdot 10^{-3}$ -молярного водного раствора Na_2CO_3 (жирная линия ABCD) и график Бьеррума для $\Sigma \text{CO}_2 = 5 \cdot 10^{-3}$ г·моль/кг. Точка В — конечная для CO_3^{2-} , линия С — область отчетливого буферирования, D — конечная точка гидрокарбоната.

Исключая $m_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ при суммировании уравнений (3.16) и (3.17), получаем

$$10^{-3} v = 10^{-2} - \frac{5 \times 10^{-3} K_1 (1 + 2 K_2 / m_{\text{H}^+})}{m_{\text{H}^+} + K_1 + K_1 \cdot K_2 / m_{\text{H}^+}} - \frac{10^{-14}}{m_{\text{H}^+}} + m_{\text{H}^+}. \quad (3.18)$$

Значения m_{H^+} можно непосредственно подставить в уравнение (3.18) и построить график (рис. 3.2). На этом рисунке показана также диаграмма Бьеррума, о которой говорилось выше.

Кривая титрования имеет две точки перегиба, или *конечные точки*, отвечающие значениям pH 8,35 и 4,32. Соответствующие объемы кислоты, затраченные на титрование, равны 5 и 10 мл. Первая конечная точка соответствует добавлению такого количества кислоты, которое переводит весь CO_3^{2-} в HCO_3^- , а во второй конечной точке мы превратили весь HCO_3^- (полученный из CO_3^{2-}) в H_2CO_3 . Выражение "перевести весь CO_3^{2-} в HCO_3^- " в первый момент может вызвать недоумение, так как некоторое количество CO_3^{2-} остается в растворе при всех значениях pH. Условие истинной эквивалентности имеет вид

$$m_{\text{CO}_3^{2-}} = m_{\text{H}_2\text{CO}_3}.$$

С точки зрения баланса протонов единица CO_3^{2-} плюс единица H_2CO_3 эквивалентны двум единицам HCO_3^- , поэтому в первой конечной точке все растворенные карбонатные вещества представлены в действительности HCO_3^- . Отметим, что на рис. 3.2 эта точка перегиба на кривой титрования соответствует точке на диаграмме Бьеррума, в которой $m_{\text{CO}_3^{2-}} = m_{\text{H}_2\text{CO}_3}$. По той же причине вторая

конечная точка отвечает условию $m_{\text{H}^+} = m_{\text{HCO}_3^-}$, поэтому все растворенные карбонатные вещества представлены H_2CO_3 .

При выполнении химических анализов концентрация карбонатных компонентов и щелочность могут быть определены титрованием до двух конечных точек. В этих точках рН изменяется быстро при добавлении небольших количеств кислоты, поэтому определение эквивалентного значения рН не представляет трудностей, если не требуется высокая точность анализа. Традиционно концентрация карбонатов измерялась титрованием до точки, в которой происходит изменение цвета фенолфталеина (рН ~ 9), а щелочность измерялась титрованием до точки, в которой изменяется цвет метилоранжа (рН ~ 4). Для более точных анализов используют рН-электроды (а не индикаторы), и в этом случае вычерчивается вся кривая титрования или титрование выполняется до того значения рН, о котором известно, что оно близко к истинной конечной точке. Для более надежного определения конечных точек применяется специальный графический метод — Гран-палетка (Gran plot) [312, 96].

Для решения уравнения (3.18) и построения графика (рис. 3.2) необходимой исходной величиной является ΣCO_2 (здесь 5×10^{-3}). Поэтому кривая титрования может служить как для определения ΣCO_2 , так и щелочности, что детально рассмотрено Эдмондом [96]. Когда известны щелочность и ΣCO_2 , можно вычислить значения P_{CO_2} , рН, концентрации гидрокарбоната и карбоната в любой точке графика. Титрование можно использовать для измерения ΣCO_2 только в тех случаях, если нет обмена с газовой фазой (система *закрыта* для обмена с CO_2). В данном примере P_{CO_2} возросло бы от $\sim 10^{-14}$ атм в чистом растворе Na_2CO_3 до $\sim 0,15$ атм в конечной точке. При титровании в контакте с атмосферой ($P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$) CO_2 сначала поступала бы в раствор из атмосферы, а в конце титрования диффундировала бы из раствора в атмосферу. Щелочность измеряется независимо от того, открыта система или закрыта для обмена с CO_2 , но ΣCO_2 может быть измерена только в закрытой системе.

При рН, равном ~ 6,4 (рис. 3.2), рН раствора с добавлением кислоты изменяется очень медленно. В этой области значений раствор сильно забуферен относительно рН. Буферность проявляется, если присутствуют в значительных количествах карбонатные вещества как с протоном (здесь H_2CO_3), так и без протона (здесь HCO_3^-). При добавлении кислоты протоны соединяются с HCO_3^- , образуя H_2CO_3 , при этом общее изменение рН незначительно. Аналогичная буферность в отношении пары $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ проявляется при рН около 10,3.

При выводе уравнения (3.18) и построении графика (рис. 3.2) предполагалось, что активности и концентрации равны между собой, хотя это и не совсем верно. Тем не менее уравнение (3.18) справедливо, если величины K представляют собой кажущиеся (гл. 2), а не термодинамические константы равновесия. Кривая титрования может быть, таким образом, использована для определения кажущихся констант равновесия в природных водах, хотя добавление HCl может несколько изменить их значения. Изменение становится заметным лишь в том случае, когда карбонатные вещества являются главными анионами в растворе. Данное положение играет важную роль при определении устойчивости различных комплексов и степени насыщения воды относительно карбонатных минералов. Уравнение (3.18) можно модифицировать, что позволит учесть изменение общего объема раствора при добавлении кислоты.

Если кривая, полученная при титровании пробы природной воды, отличается по форме от кривой, соответствующей приведенному выше расчету, то это может указывать на присутствие некоторых других компонентов, например органических кислот, которые, как известно, влияют на щелочность. В обычных анализах щелочность выражается, как правило, через угольную кислоту, а присутствие других веществ, оказывающих влияние на щелочность, часто не учитывается.

РАСТВОРИМОСТЬ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ

Представление о растворимости карбоната кальция может быть получено, если добавить еще одно уравнение к уравнениям, приведенным в предыдущем разделе для характеристики карбонатных систем. Произведения растворимости кальцита и арагонита определяются уравнениями

$$K_{\text{кальц}} = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}} = 10^{-8.34} \quad \text{при } 25^\circ \text{C},$$

$$K_{\text{араг}} = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}} = 10^{-8.16} \quad \text{при } 25^\circ \text{C}.$$

Цифровые данные для других температур указаны в табл. 3.1. Арагонит — менее устойчивая разновидность карбоната кальция при давлении 1 атм, поэтому он более растворим, чем кальцит.

Гаррелс и Крайст [122] приводят детальные расчеты, включающие растворимость кальцита, поэтому ниже будут даны лишь несколько примеров. Большинство задач сводятся к составлению системы уравнений, учитывающей условия равновесия (выражения для K_{CO_2} , K_1 , K_2 , $K_{\text{H}_2\text{O}}$ и $K_{\text{кальц}}$), уравнение баланса зарядов и некоторые другие условия. К последним обычно относится фиксированная величина P_{CO_2} , если рассматривается открытая система, или фиксированная величина $\sum \text{CO}_2$, если рассматривается закрытая система. Указанная система уравнений обычно описывает природную систему полностью, и для получения ответа требуется лишь их алгебраическое решение.

Пример 1. Выразим произведение растворимости кальцита через активность гидрокарбоната (вместо активности карбоната) и P_{CO_2} :

$$K_{\text{CO}_2} = \frac{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{P_{\text{CO}_2}}, \quad K_1 = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}, \quad (3.19), (3.20)$$

$$K_2 = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{HCO}_3^-}}, \quad K_{\text{кальц}} = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}. \quad (3.21), (3.22)$$

Преобразование уравнений (3.20) и (3.21) дает

$$a_{\text{H}^+} = \frac{K_1 \cdot a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{a_{\text{HCO}_3^-}}, \quad a_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{K_2 \cdot a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{H}^+}}. \quad (3.23), (3.24)$$

Подставляя уравнение (3.23) в уравнение (3.24), получаем

$$a_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{K_2 \cdot a_{\text{HCO}_3^-}^2}{K_1 \cdot a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}.$$

Подставив это выражение в уравнение (3.22), имеем

$$K_{\text{кальц}} = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \frac{K_2 \cdot a_{\text{HCO}_3^-}^2}{K_1 \cdot a_{\text{H}_2\text{CO}_3}},$$

или

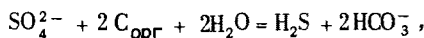
$$\frac{a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{HCO}_3^-}^2}{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}} = \frac{K_{\text{кальц}} \cdot K_1}{K_2},$$

или при подстановке из уравнения (3.19) —

$$\frac{a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{HCO}_3^-}^2}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{K_{\text{кальц}} \cdot K_1 \cdot K_{\text{CO}_2}}{K_2}. \quad (3.25)$$

Уравнение (3.25) целесообразно применять при изучении природных вод, потому что в них, как и во многих других природных системах, определяющее значение имеют CO_2 и HCO_3^- . Концентрация карбоната и величина рН обусловлены, как правило, содержаниями углекислоты и гидрокарбоната, т.е. ве-

личинами P_{CO_2} и $m_{\text{HCO}_3^-}$. Например, в процессе фотосинтеза содержание растворенной CO_2 снижается, благодаря чему увеличивается степень насыщения раствора. В то же время процессы дыхания и аэробного разложения органического вещества ведут к повышению содержания растворенной CO_2 и снижению степени насыщения. Реакцию анаэробного разложения и сульфатредукции (гл. 12) можно представить в виде уравнения



где $\text{C}_{\text{орг}}$ — концентрация углерода в органическом веществе. Таким образом, анаэробное разложение в противоположность аэробному увеличивает насыщенность раствора относительно карбонатных минералов.

Пример 2. Как изменяются значения pH и концентрация кальция в дистиллированной воде, равновесной с кальцитом, с изменением P_{CO_2} ?

$$a_{\text{H}_2\text{CO}_3} = K_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2} , \quad (3.26)$$

$$K_1 = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}} . \quad (3.27)$$

Преобразование уравнения (3.27) и подстановка в него уравнения (3.26) дают

$$a_{\text{HCO}_3^-} = \frac{K_1 \cdot K_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}}{a_{\text{H}^+}} , \quad K_2 = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{HCO}_3^-}} . \quad (3.28), \quad (3.29)$$

Преобразуя уравнение (3.29) и подставляя в него уравнение (3.28), получаем

$$a_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}}{a_{\text{H}^+}^2} , \quad K_{\text{кальц}} = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}} . \quad (3.30), \quad (3.31)$$

Подставив уравнение (3.30) в уравнение (3.31), получим

$$K_{\text{кальц}} = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}}{a_{\text{H}^+}^2} . \quad (3.32)$$

Уравнение баланса зарядов имеет следующий вид:

$$m_{\text{H}^+} + 2m_{\text{Ca}^{2+}} = m_{\text{HCO}_3^-} + 2m_{\text{CO}_3^{2-}} + m_{\text{OH}^-} . \quad (3.33)$$

Если ограничить рассматриваемую область значениями $\text{pH} < 9$, то величины m_{H^+} , m_{OH^-} и $2m_{\text{CO}_3^{2-}}$ в этом уравнении будут небольшими по сравнению

с величинами $2m_{\text{Ca}^{2+}}$ и $m_{\text{HCO}_3^-}$ (малыми величинами можно пренебречь,

если они прибавляются к большим величинам или вычитаются из них, в случае же умножения на большие числа исключение малых величин недопустимо). Тогда уравнение (3.33) упрощается и принимает вид

$$2m_{\text{Ca}^{2+}} = m_{\text{HCO}_3^-}, \quad (3.34)$$

или

$$\frac{2a_{\text{Ca}^{2+}}}{\gamma_{\text{Ca}^{2+}}} = \frac{a_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{HCO}_3^-}},$$

или

$$a_{\text{Ca}^{2+}} = 1/2 a_{\text{HCO}_3^-} \cdot \frac{\gamma_{\text{Ca}^{2+}}}{\gamma_{\text{HCO}_3^-}}. \quad (3.35)$$

Подставив уравнение (3.28) в уравнение (3.35), а полученный результат в уравнение (3.32), имеем выражение

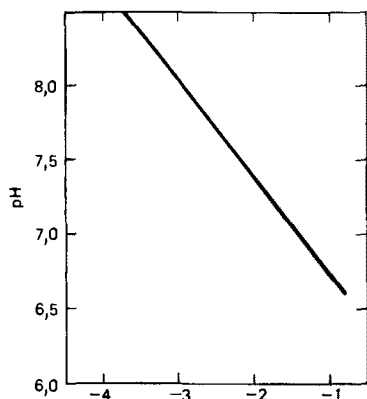
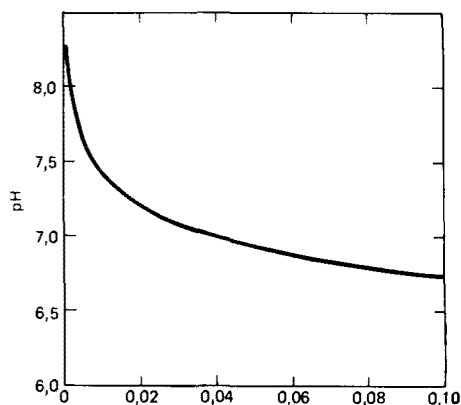
$$K_{\text{кальц}} = \frac{1/2 \cdot K_1 \cdot K_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}}{a_{\text{H}^+}} \cdot \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}}{a_{\text{H}^+}^2} \cdot \frac{\gamma_{\text{Ca}^{2+}}}{\gamma_{\text{HCO}_3^-}},$$

которое преобразуется в искомое соотношение

$$a_{\text{H}^+}^3 = P_{\text{CO}_2}^2 \cdot \frac{K_1^2 \cdot K_2 \cdot K_{\text{CO}_2}^2 \cdot \gamma_{\text{Ca}^{2+}}}{2K_{\text{кальц}} \cdot \gamma_{\text{HCO}_3^-}}. \quad (3.36)$$

Графически это соотношение (при 25°C и $P = 1$ атм) показано на рис. 3.3. Расчет коэффициентов активности может быть выполнен методом итераций, использованным в примере 4 гл. 2. Каждое значение P_{CO_2} вычисляется предварительно; мы исходим из предположения, что $\gamma_{\text{Ca}^{2+}} = \gamma_{\text{HCO}_3^-}$. При этом

же условии вычисляются концентрации всех веществ, которые используются затем для расчета $\gamma_{\text{Ca}^{2+}}$ и $\gamma_{\text{HCO}_3^-}$ по уравнению Дебая – Хюккеля. Эти значения γ подставляются затем в уравнение (3.36) для получения более точных


 $\lg P_{\text{CO}_2}$

 P_{CO_2}

Р и с. 3.3. Соотношение величин pH и P_{CO_2} в дистиллированной воде, равновесной с кальцитом при 25°C и 1 атм. Заметно изменение формы кривой при выражении P_{CO_2} в логарифмических значениях.

значений pH и, следовательно, концентраций других растворенных компонентов. Расчеты повторяются до тех пор, пока не будут получены надежные результаты.

Значение P_{CO_2} в большей части поверхностных вод колеблется от 10^{-2} до $10^{-3,5}$ атм (в атмосфере). Воды с P_{CO_2} в этих пределах при равновесии с кальцитом имеют значения pH в пределах 7,3 – 8,4. Эти пределы pH характерны для большей части поверхностных вод; более низкие значения pH наблюдаются в водах, недосыщенных относительно кальцита.

Для определения соотношения между $m_{\text{Ca}^{2+}}$ и P_{CO_2} можно воспользоваться системой приведенных выше уравнений. Разделив уравнение (3.27) на уравнение (3.29), получим

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{a_{\text{HCO}_3^-}^2}{a_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}$$

Подстановка в это выражение уравнений (3.26) и (3.31) приводит к уравнению

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{a_{\text{HCO}_3^-}^2 \cdot a_{\text{Ca}^{2+}}}{K_{\text{кальц}} \cdot K_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}}, \quad (3.37)$$

Из уравнения (3.34) имеем

$$m_{\text{HCO}_3^-} = 2 m_{\text{Ca}^{2+}}, \quad a_{\text{HCO}_3^-} = 2 m_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{HCO}_3^-}.$$

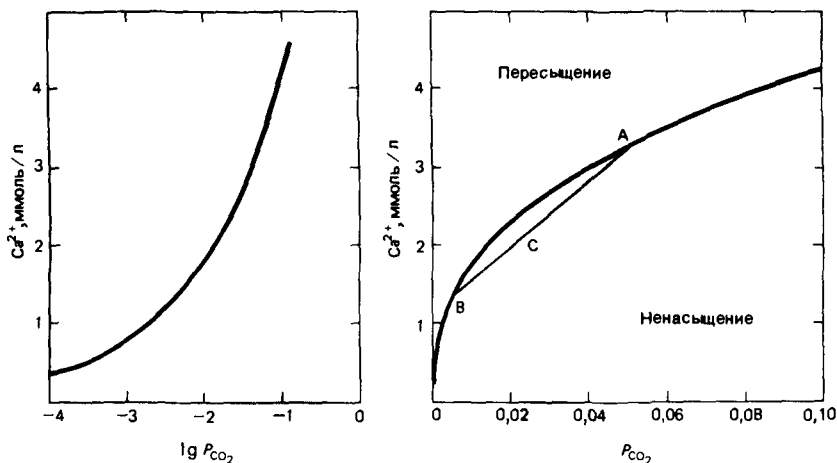
Подстановка этих данных и равенства $a_{\text{Ca}^{2+}} = m_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{Ca}^{2+}}$ в уравнение (3.37) дает выражение

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{4 m_{\text{Ca}^{2+}}^3 \cdot \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{HCO}_3^-}^2}{K_{\text{кальц}} \cdot K_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}}$$

или

$$m_{\text{Ca}^{2+}}^3 = P_{\text{CO}_2} \frac{K_1 \cdot K_{\text{кальц}} \cdot K_{\text{CO}_2}}{4 K_2 \cdot \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{HCO}_3^-}^2}. \quad (3.38)$$

Графически это соотношение показано на рис. 3.4. Интересно отметить, что соотношение между $m_{\text{Ca}^{2+}}$ и P_{CO_2} нелинейно. Например, если вода, находящаяся в равновесии с кальцитом при $P_{\text{CO}_2} = 0,05$ атм (точка А на рис. 3.4), смешивается с водой, находящейся в равновесии с кальцитом при $P_{\text{CO}_2} = 0,005$ атм (точка В), то результирующая вода (точка С на том же



Р и с. 3.4. Концентрация кальция в водном растворе, находящемся в равновесии с кальцитом, в зависимости от P_{CO_2} в системе $\text{CaCO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C и 1 атм. Значение точек А, В и С объясняется в тексте.

рисунке) не находится в равновесии с кальцитом. В действительности вода ненасыщена, и возможно растворение кальцита. В общем случае смешение двух вод, различных по составу и равновесных с кальцитом, даст, по-видимому, воду, не равновесную с ним, которая может быть пересыщена или недосыщена в зависимости от состава смешивающихся вод [294, 342]. Пересыщение обычно наблюдается в тех случаях, когда вода с высоким содержанием кальция и низкой щелочностью смешивается с водой, имеющей высокую щелочность и низкое содержание кальция.

Пример 3. Как влияет присутствие растворенного гидрокарбоната натрия на концентрацию растворенного кальция, находящегося в равновесии с кальцитом при различных давлениях CO_2 ?

Уравнения для решения этого вопроса идентичны уравнениям, приведенным в примере 2, за исключением того, что уравнение баланса зарядов (для значений $\text{pH} < 9$) имеет вид

$$m_{\text{Na}^+} + 2m_{\text{Ca}^{2+}} = m_{\text{HCO}_3^-}.$$

Подставляя его в уравнение (3.34) и следуя тем же преобразованиям, получаем вместо уравнения (3.38) уравнение

$$m_{\text{Ca}^{2+}} (m_{\text{Na}^+} + 2m_{\text{Ca}^{2+}})^2 = P_{\text{CO}_2} \frac{K_1 \cdot K_{\text{кальц}} \cdot K_{\text{CO}_2}}{K_2 \cdot \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{HCO}_3^-}^2}. \quad (3.39)$$

Полученное соотношение графически показано на рис. 3.5. Избыток NaHCO_3 в растворе уменьшает концентрацию Ca^{2+} , находящегося в равновесии с кальцитом. Этот факт отражает хорошо известный в химии растворов эффект общего иона. В щелочных рассолах, где концентрация Na^+ очень велика, концентрация растворенного Ca^{2+} часто исчезающе мала (гл. 9).

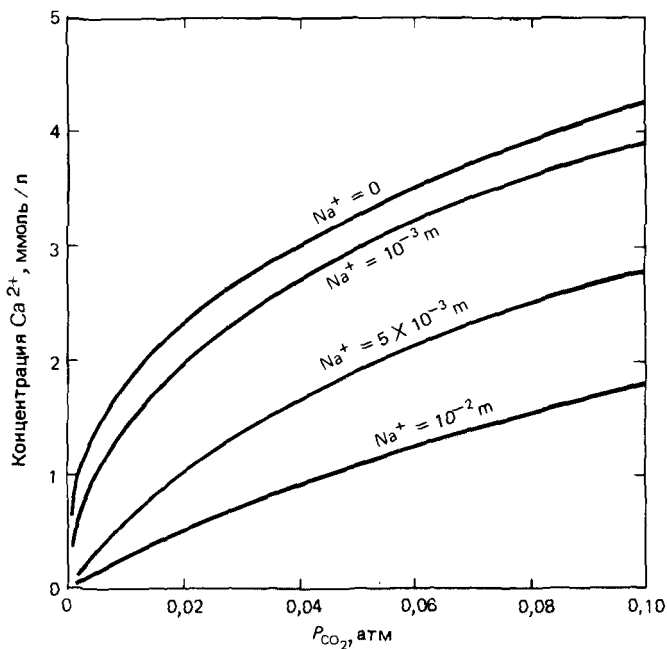
Пример 4. Как воздействует присутствие растворенного хлористого кальция на концентрацию растворенного кальция, находящегося в равновесии с кальцитом, при различных давлениях CO_2 ?

Основные уравнения опять те же самые, что и в примере 2, за исключением уравнения баланса зарядов

$$2m_{\text{Ca}^{2+}} = m_{\text{HCO}_3^-} + m_{\text{Cl}^-}.$$

Поступая так же, как в примерах 2 и 3, получаем конечное уравнение

$$m_{\text{Ca}^{2+}} (2m_{\text{Ca}^{2+}} - m_{\text{Cl}^-})^2 = P_{\text{CO}_2} \frac{K_1 \cdot K_{\text{кальц}} \cdot K_{\text{CO}_2}}{K_2 \cdot \gamma_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{HCO}_3^-}^2}. \quad (3.40)$$



Р и с. 3.5. Зависимость концентрации кальция в водном растворе, равновесном с кальцитом, от величины P_{CO_2} и содержания Na^+ в системе $\text{CaCO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C и 1 атм.

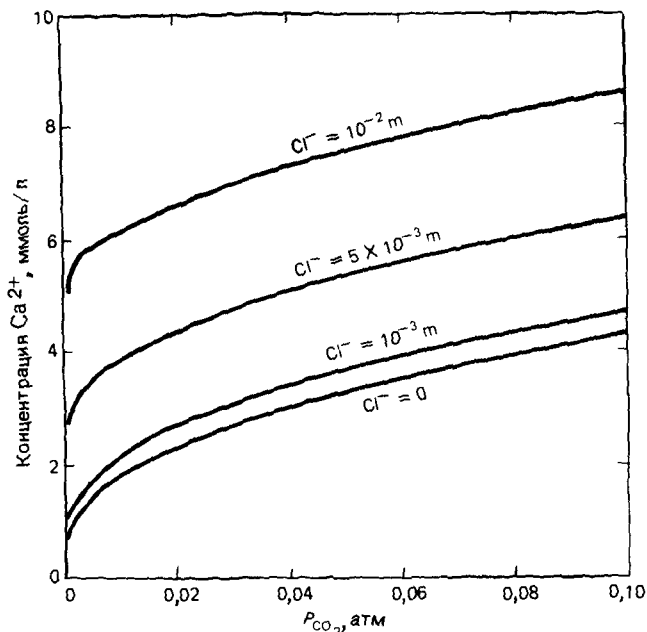
Данное соотношение графически показано на рис. 3.6. Концентрация кальция, эквивалентная концентрации хлорида, не изменяется при изменении P_{CO_2} . Дополнительное количество Ca^{2+} , сбалансированное карбонатными веществами, связано с P_{CO_2} так же, как в простой карбонатной системе без Cl^- или Na^+ .

Приведенные три примера охватывают все возможные варианты, характерные для обычных систем природных вод. Общее уравнение баланса зарядов

$$m_{\text{Na}^+} + m_{\text{K}^+} + 2m_{\text{Ca}^{2+}} + 2m_{\text{Mg}^{2+}} = m_{\text{HCO}_3^-} + 2m_{\text{CO}_3^{2-}} + m_{\text{Cl}^-} + \\ + 2m_{\text{SO}_4^{2-}} + m_{\text{микрокомпонентов}}$$

можно представить (игнорируя микрокомпоненты) в следующем виде:

$$\underbrace{m_{\text{Na}^+} + m_{\text{K}^+} + 2m_{\text{Mg}^{2+}} - m_{\text{Cl}^-} - 2m_{\text{SO}_4^{2-}}}_{M} + 2m_{\text{Ca}^{2+}} = \\ = m_{\text{HCO}_3^-} + 2m_{\text{CO}_3^{2-}}.$$



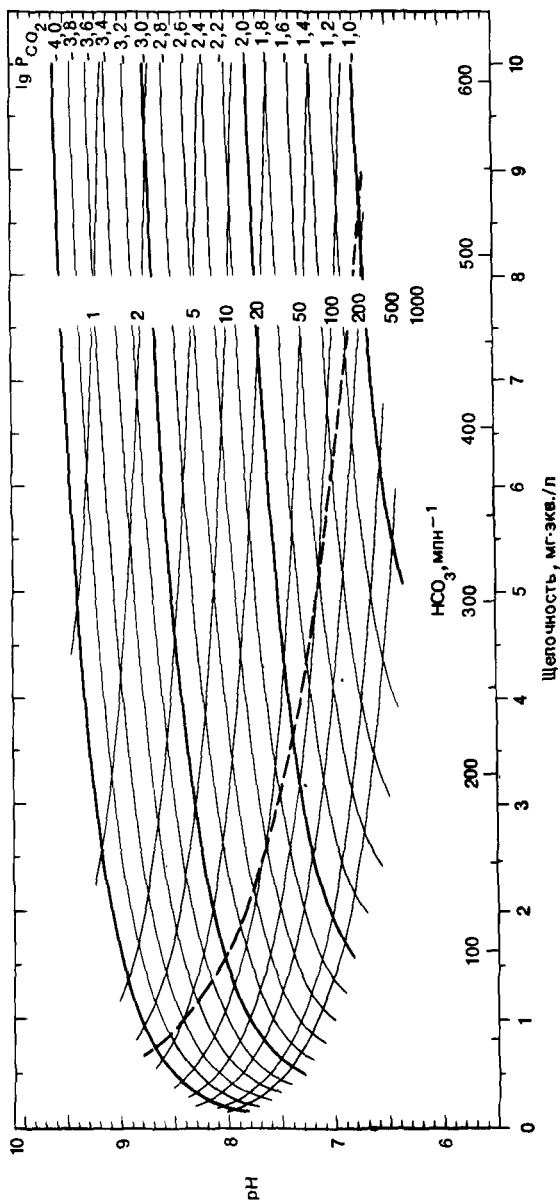
Р и с. 3.6. Зависимость концентрации кальция в водном растворе, равновесном с кальцитом, от величины P_{CO_2} и концентрации Cl^- в системе $\text{CaCO}_3 - \text{CaCl}_2 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C и 1 атм.

Если величина M имеет положительное значение, то она совершенно аналогична Na^+ в примере 3 и, следовательно, ее можно подставить вместо m_{Na^+} в уравнение (3.39). Если же величина M отрицательна, то она будет аналогична Cl^- в примере 4, и ею можно заменить m_{Cl^-} в уравнении (3.40). Морская вода служит хорошим примером воды, в которой величина M отрицательна.

Некоторые важные соотношения между отдельными видами карбонатной системы показаны на рис. 3.7. При построении графика допускалось, что если $m_{\text{Ca}^{2+}}$ меньше щелочности, то различие компенсируется ионом Na^+ , а если $m_{\text{Ca}^{2+}}$ больше щелочности, то различие компенсируется ионом Cl^- .

ДОЛОМИТ

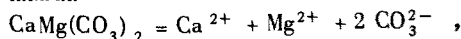
Химическая формула доломита — $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, а кристаллическая структура подобна структуре кальцита, за исключением того, что атомы Ca и Mg расположены в различных плоскостях. Порядок расположения этих атомов отличает доломит от высокомагнезиального кальцита того же состава. Час-



Р и с. 3.7. Соотношение между pH, щелочностью, P_{CO_2} и содержанием Ca^{2+} (в млн^{-1}) в водах, насыщенных кальцием, при 25°C и 1 атм. Жирные линии соответствуют одинаковым значениям P_{CO_2} , тонкие линии ~ одинаковым концентрациям Ca^{2+} , а прерывистая линия обозначает кривую состава, при котором концентрация Ca^{2+} точно соответствует щелочности. Пояснения даны в тексте (по Дриверу [86]).

тично разупорядоченной модификацией доломита является протодоломит, который обычно содержит больше Са и меньше Mg по сравнению с теоретической формулой.

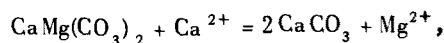
Растворимость доломита может быть представлена следующими уравнениями:



$$K_{\text{доп}} = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{Mg}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}^2.$$

Относительно истинного значения $K_{\text{доп}}$ среди исследователей нет единого мнения, что обусловлено устойчивостью минерала при низких температурах. В лабораторных условиях при 25°C почти невозможно вырастить кристаллы доломита, а растворяется он медленно и к тому же только в растворах, сильно насыщеных по отношению к нему. Общепринятое значение $K_{\text{доп}}$, составляющее около 10^{-17} , установлено по составу подземных вод, которые длительное время находились в доломитовых водоносных горизонтах.

В природе доломит образуется главным образом при изменении кальцита или арагонита по уравнению



доломит

кальцит

$$K_{\text{кальц. — доп}} = \frac{a_{\text{Mg}^{2+}}}{a_{\text{Ca}^{2+}}}.$$

В растворах с отношением $a_{\text{Mg}^{2+}}/a_{\text{Ca}^{2+}}$ выше, чем $K_{\text{кальц. — доп}}$, доломит более устойчив, чем кальцит, и наоборот. $K_{\text{кальц. — доп}}$ связана с $K_{\text{доп}}$ уравнением

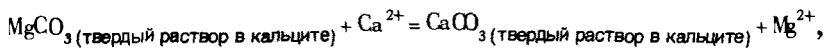
$$K_{\text{кальц. — доп}} = \frac{K_{\text{доп}}}{K_{\text{кальц}}^2} = \frac{10^{-17}}{10^{-16,8}} = 10^{-0,2} = 0,6.$$

Это значение достаточно неопределенно, но кальцит, по-видимому, неустойчив относительно доломита в поверхностных водах, в которых отношение $a_{\text{Mg}^{2+}}/a_{\text{Ca}^{2+}}$ больше 1. В связи с большой инертностью доломита кальцит редко преобразуется в доломит при низких температурах, если только отношение $a_{\text{Mg}^{2+}}/a_{\text{Ca}^{2+}}$ не равно 10 или выше.

ВЫСОКОМАГНЕЗИАЛЬНЫЙ КАЛЬЦИТ

Магний может замещать кальций в структуре кальцита. Кальцит, образующийся в условиях современного морского мелководья, обычно содержит от 11 до 19 мол.% MgCO_3 и называется высокомагнезиальным. Кальцит, содержащий 5% или меньше MgCO_3 , относится к низкомагнезиальному. При рассмотрении устойчивости высокомагнезиальных кальцитов важно определить, что мы понимаем под устойчивостью. Все высокомагнезиальные кальциты неустойчивы относительно системы низкомагнезиальный кальцит + доломит. Для химии поверхностных вод это не столь важно, так как доломит кинетически очень инертен.

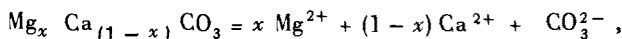
Равновесие между высокомагнезиальным кальцитом и раствором может быть определено на основе реакций катионного обмена и растворимости. В случае равновесного катионного обмена между высокомагнезиальным кальцитом и раствором



$$\left(\frac{a_{\text{MgCO}_3}}{a_{\text{CaCO}_3}} \right)_{\text{кальц}} = K_{\text{Mg}-\text{Ca}}^{-1} \cdot \left(\frac{a_{\text{Mg}^{2+}}}{a_{\text{Ca}^{2+}}} \right)_{\text{водн}}.$$

В общем случае твёрдый раствор $\text{Ca}-\text{Mg}$ -карбоната в высшей степени не идеальный, поэтому между отношением концентраций в твёрдом веществе и отношением концентраций в растворе не может быть простой линейной зависимости. Однако каждому конкретному отношению концентраций в растворе соответствует единственное отношение концентраций в твёрдом веществе, а изменение отношения в растворе приводит к его изменению и в твёрдом веществе.

Равновесие растворимости можно выразить уравнениями



$$K_{\text{ПР}} = a_{\text{Mg}^{2+}}^x \cdot a_{\text{Ca}^{2+}}^{(1-x)} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}} = \left(\frac{a_{\text{Mg}^{2+}}}{a_{\text{Ca}^{2+}}} \right)^x \cdot a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}. \quad (3.41)$$

Измерение $K_{\text{ПР}}$ осложняется тем фактом, что высокомагнезиальные кальциты, помещенные в воду, сначала растворяются конгруэнтно¹, однако по мере увеличения концентрации ионов в растворе растворение становится инконгруэ-

¹ При конгруэнтном растворении твёрдое вещество растворяется полностью; инконгруэнтное растворение имеет место в тех случаях, когда растворяется лишь часть твёрдой фазы, а нерастворившаяся ее часть отличается по составу от первоначальной.

энтным. В процессе инконгруэнтного растворения низкомагнезиальный кальцит осаждается, а высокомагнезиальный растворяется. Пламмер и Маккензи [274] определили растворимость высокомагнезиальных кальцитов, измеряя скорость растворения, когда оно было конгруэнтным, и экстраполируя результаты на бесконечное время. Этот подход подвергся критике со стороны Лафона [213] и Гаррелса и Уолласта [127]. Уравнение (3.41) показывает, что для любого конкретного значения $a_{\text{Mg}^{2+}}/a_{\text{Ca}^{2+}}$ произведение $a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}$

должно быть постоянным. Растворимость высокомагнезиальных кальцитов часто рассматривают в виде указанного произведения. Равновесие растворимости можно рассматривать независимо от равновесия катионного обмена; во многих средах равновесие растворимости устанавливается значительно быстрее, чем равновесие катионного обмена. Теория произведения растворимости твердых растворов рассмотрена Гресенсом [136, 137].

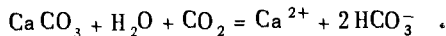
Бернер [24] установил, что кальцит в условиях равновесного катионного обмена с морской водой должен содержать MgCO_3 в пределах 2 – 7 мол.%. Высокомагнезиальные кальциты, образующиеся в морской воде, содержат от 11 до 19% MgCO_3 и, следовательно, не соответствуют равновесию катионного обмена. Бернер [24] объяснил это тем, что Mg^{2+} сильно адсорбируется поверхностью кристаллов кальцита, если отношение $a_{\text{Mg}^{2+}}/a_{\text{Ca}^{2+}}$ в растворе больше 1. В процессе роста кальцита Mg входит в кристаллы, образуя высокомагнезиальный кальцит, который не находится в равновесном катионном обмене с раствором, где он образовался. Торстенсон и Пламмер [322] также пришли к выводу, что высокомагнезиальный кальцит не может быть в равновесном катионном обмене с морской водой, однако их выводы оспаривают Лафон [213] и Гаррелс и Уолласт [127], которые утверждают, что высокомагнезиальные кальциты (12% MgCO_3) в большей или меньшей степени находятся почти в равновесии катионного обмена с морской водой. Вопрос этот окончательно еще не решен.

ПОДЗЕМНЫЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ ВОДЫ МАССИВОВ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД

Уравнения, приведенные в настоящей главе, являются хорошей основой для изучения химии вод в водоносных известняковых горизонтах. Дождевая вода находится в равновесии с атмосферной двуокисью углерода, парциальное давление которой составляет $10^{-3.5}$ атм. Газы в почвах обычно содержат значительно больше CO_2 , чем атмосфера, вследствие процессов дыхания и разложения органического вещества. При просачивании дождевой воды через почву содержание в ней CO_2 повышается обычно до значения P_{CO_2} около 10^{-2} атм.

Почвенная CO_2 сильно повышает количество CaCO_3 , которое может растворить вода. Количество CaCO_3 , растворенное в 1 л просачивающейся воды, и,

следовательно, концентрация Ca^{2+} в воде зависят от начальной концентрации CO_2 и от скорости восполнения CO_2 воды путем обмена с газовой фазой. Если CO_2 не восполняется (система *закрыта* для обмена CO_2 с газовой фазой), то количество кальцита, которое может растворить вода, по существу, лимитируется первоначальным количеством CO_2 , так как растворение протекает в соответствии с уравнением



В *открытой* для CO_2 системе P_{CO_2} в воде сохраняется постоянным, так как углекислота, расходуемая на растворение кальцита, восполняется углекислотой, поступающей в систему из газовой фазы. В этом случае растворение кальцита не лимитируется наличием CO_2 ; в условиях открытой системы кальцита будет растворяться больше, чем в условиях закрытой системы.

Пример 5. Дистиллированная вода при 25°C равновесна с CO_2 , парциальное давление которой 10^{-2} атм. Сколько кальцита может растворить вода в условиях: а) закрытой системы (обмен CO_2 с газовой фазой отсутствует) и б) открытой системы (P_{CO_2} постоянно)? Каково конечное значение P_{CO_2} в закрытой системе в случае (а)? Все коэффициенты активности принять равными единице.

Напишем уравнения равновесия для карбонатной системы

$$K_{\text{CO}_2} = \frac{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{P_{\text{CO}_2}}, \quad K_1 = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}, \quad (3.42), \quad (3.43)$$

$$K_2 = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{HCO}_3^-}}, \quad K_{\text{кальц}} = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (3.44), \quad (3.45)$$

и уравнение баланса зарядов

$$m_{\text{H}^+} + 2m_{\text{Ca}^{2+}} = m_{\text{HCO}_3^-} + 2m_{\text{CO}_3^{2-}} + m_{\text{OH}^-}.$$

Если конечное значение pH меньше 9, то m_{H^+} , m_{OH^-} и $2m_{\text{CO}_3^{2-}}$ будут малы по сравнению с $2m_{\text{Ca}^{2+}}$ и $m_{\text{HCO}_3^-}$. Допуская, что первыми величинами

можно пренебречь, и вводя условие $a = m$, уравнение баланса зарядов принимает вид

$$2a_{\text{Ca}^{2+}} = a_{\text{HCO}_3^-}. \quad (3.46)$$

В итоге получаем пять уравнений с шестью неизвестными. Для решения системы уравнений в случае (б) необходимо еще одно уравнение

$$P_{\text{CO}_2} = \text{Constant} = 10^{-2}.$$

В случае (а) необходимым условием является сохранение карбонатных веществ, т.е.

$$\begin{aligned} \Sigma \text{CO}_2 &= \Sigma \text{CO}_2 \text{ первонач} + \Sigma \text{CO}_2 \text{ из растворен. кальц.} = \\ &= (m_{\text{H}_2\text{CO}_3})_{\text{первонач}} + m_{\text{Ca}^{2+}}, \end{aligned} \quad (3.47)$$

где $(m_{\text{H}_2\text{CO}_3})_{\text{первонач}}$ — содержание угольной кислоты в воде перед растворением CaCO_3 ($10^{-2} \cdot 10^{-1.47}$ моль); $m_{\text{Ca}^{2+}}$ — содержание Ca^{2+} в молях за счет растворения CaCO_3 при условии, что на 1 моль CaCO_3 приходится 1 моль Ca^{2+} и 1 моль ΣCO_2 . Если в выражении для ΣCO_2 пренебречь величиной $m_{\text{CO}_3^{2-}}$, то уравнение (3.47) примет вид

$$m_{\text{H}_2\text{CO}_3} + m_{\text{HCO}_3^-} = (m_{\text{H}_2\text{CO}_3})_{\text{первонач}} + m_{\text{Ca}^{2+}},$$

которое преобразуется в уравнение

$$(m_{\text{H}_2\text{CO}_3})_{\text{первонач}} = m_{\text{H}_2\text{CO}_3} + m_{\text{HCO}_3^-} - m_{\text{Ca}^{2+}}. \quad (3.48)$$

Для определения $m_{\text{Ca}^{2+}}$ остается провести ряд алгебраических преобразований.

Разделив уравнение (3.43) на уравнение (3.44), получим

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{a_{\text{HCO}_3^-}^2}{a_{\text{H}_2\text{CO}_3} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}}.$$

При подстановке уравнений (3.45), (3.48) и (3.46) получим выражение

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{4a_{\text{Ca}^{2+}}^3}{K_{\text{кальц}} [(m_{\text{H}_2\text{CO}_3})_{\text{первонач}} - m_{\text{Ca}^{2+}}]},$$

которое (принимая, что $a = m$) преобразуется в

$$\begin{aligned} m_{\text{Ca}^{2+}}^3 + \frac{K_1 \cdot K_{\text{кальц}}}{4K_2} \cdot m_{\text{Ca}^{2+}} - \frac{K_1 \cdot K_{\text{кальц}} \cdot K_{\text{CO}_2}}{4K_2} \times \\ \times (P_{\text{CO}_2})_{\text{первонач}} = 0. \end{aligned}$$

Решая это кубическое уравнение, получаем

$$m_{\text{Ca}^{2+}}^3 = 3,3539 \cdot 10^{-4} \text{ моль} = 33,5 \text{ мг CaCO}_3 / \text{кг воды}.$$

Уравнения для случая (б) выведены в примере 2. Подстановка соответствующих численных значений в уравнение (3.38) дает

$$m_{\text{Ca}^{2+}} = 1,55 \cdot 10^{-3} = 155 \text{ мг CaCO}_3 / \text{кг воды}.$$

Таким образом, количество CaCO_3 , растворенное в условиях открытой системы, приблизительно в 5 раз больше того количества, которое растворяется в условиях закрытой системы. Пятикратное увеличение имеет место только при $P_{\text{CO}_2} = 10^{-2}$; при других значениях P_{CO_2} это соотношение выражается иными коэффициентами.

Чтобы рассчитать конечное значение P_{CO_2} в закрытой системе, необходимо преобразовать уравнение (3.48) и подставить уравнение (3.46):

$$m_{\text{H}_2\text{CO}_3} = (m_{\text{H}_2\text{CO}_3})_{\text{первонач}} - m_{\text{Ca}^{2+}} = 3,45 \cdot 10^{-6}.$$

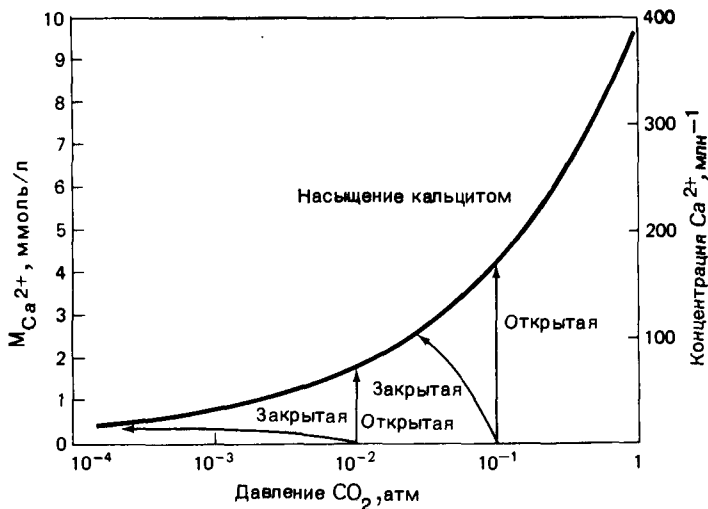
Тогда из уравнения (3.42) получим

$$P_{\text{CO}_2} = 10^{-4,0}.$$

Таким образом, растворение кальцита в закрытой системе привело к снижению P_{CO_2} от сравнительно высокого значения (10^{-2}) до значения 10^{-4} , что ниже величины, соответствующей равновесию с атмосферой. Из уравнения (3.43) можно вычислить также значение pH, которое равно 8,64; при данном pH предположение о том, что величинами m_{H^+} , m_{OH^-} и $m_{\text{CO}_3^{2-}}$ в уравнениях баланса зарядов и для ΣCO_2 можно пренебречь, вполне справедливо.

Вывод из примера 5 состоит в том, что количество растворенного CaCO_3 при просачивании воды главным образом зависит от связи последней с газовой фазой при растворении минерала (рис. 3.8). Полученные значения P_{CO_2} в водах известняковых водоносных горизонтов почти всегда выше атмосферных (см., например [4, 171, 214]), что свидетельствует о растворении преимущественно в условиях открытой системы. Пламмер [271] показал, что основной водоносный горизонт Флориды (известняковый водоносный горизонт, залегающий на большей части полуострова) получает почвенную CO_2 не только в области питания, но и на значительном расстоянии от нее в зоне стока.

В заключение отметим, что воды известняковых водоносных горизонтов обычно содержат Ca^{2+} и HCO_3^- в качестве главных растворенных веществ, и, как правило, близки к состоянию равновесия с кальцитом. Концентрация Ca^{2+}



Р и с. 3.8. Изменение состава водного раствора карбонатов, равновесного с кальцитом, в условиях закрытой или открытой системы относительно CO_2 . Исходные значения P_{CO_2} — 10^{-2} и 10^{-1} атм (по Холланду и др. [171]).

(как и соленость) зависит от P_{CO_2} воды, которое контролируется главным образом почвенной CO_2 в области питания. Исключением являются воды более глубоких горизонтов, растворенные вещества которых образуются за счет смешения с водами другого происхождения либо за счет растворения гипса или галита.

В табл. 3.2 приведены два примера подземных вод известняковых водоносных горизонтов. Первый анализ, характеризующий воды известняков цент-

Таблица 3.2. Химические анализы (в мг/л) подземных вод карбонатных горизонтов центральной Флориды [4] и центральной Пенсильвании [214]

	Флорида		Пенсильвания			Флорида		Пенсильвания	
Ca^{2+}	34	83	SO_4^{2-}	2,4	27				
Mg^{2+}	5,6	17	Cl^-	4,5	17				
Na^+	3,2	8,5	NO_3^-	0,1	38				
K^+	0,5	6,3	SiO_2	12	—				
HCO_3^-	124	279	pH	8,00	7,36				

ральной Флориды, указывает на типичное для них преобладание кальция и гидрокарбоната. Характерно также небольшое количество магния, образовавшееся при растворении магнезильного кальцита или доломита; содержания других компонентов в общем незначительны. Присутствие кремнезема в воде обусловлено, по-видимому, растворением кремнистых микрофоссилий пород. Вода очень близка к равновесию с кальцитом при P_{CO_2} около $10^{-3,1}$ атм. Второй анализ несколько отличается от первого. Содержания кальция и гидрокарбоната выше, а значение pH ниже, так как вода равновесна с кальцитом при более высоком значении P_{CO_2} ($10^{-2,0}$ атм). Исключительно высокое содержание нитрата свидетельствует о загрязнении подземных вод сельскохозяйственными отходами или химическими удобрениями. Лангмюир [214] пришел к выводу, что присутствие нитрата, сульфата, хлорида, калия и натрия обусловлено главным образом деятельностью человека — сбросом сточных вод, внесением химических удобрений, использованием соли в условиях гололеда. Особенно подвержены загрязнению близповерхностные водоносные горизонты карбонатных пород, потому что вода обычно быстро движется как в вертикальном, так и в горизонтальном направлениях по относительно широким полостям, а породы обладают малой сорбционной способностью.

Подземные воды в доломитах. Химическое выветривание доломита аналогично растворению кальцита, за исключением того, что скорости растворения доломита ниже и половина HCO_3^- в водном растворе сбалансирована Mg^{2+} , а не Ca^{2+} . Доломит в обычных условиях растворяется конгруэнтно. В породе, содержащей как кальцит, так и доломит, вода в конечном счете приходит в равновесие с обоими минералами, и в этом случае

$$\frac{a_{\text{Mg}^{2+}}}{a_{\text{Ca}^{2+}}} \approx 0,6, \quad a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}} = 10^{-8,3}.$$

Обычно равновесие с доломитом устанавливается медленно. Кальцит растворяется быстрее доломита, поэтому вблизи областей питания воды содержат больше кальция, чем магния. Однако за время, исчисляемое тысячелетиями, ионное отношение магний/кальций в воде возрастает до значения "равновесия" (см., например [271]). Термин "равновесие" здесь взят в кавычки в связи с тем, что, как отмечено выше, равновесная растворимость доломита рассчитывается по анализам подземных вод, приуроченных к доломитовым породам, которые, по-видимому, имели достаточное время для достижения равновесия.

ХИМИЯ КАРБОНАТОВ В ОКЕАНАХ

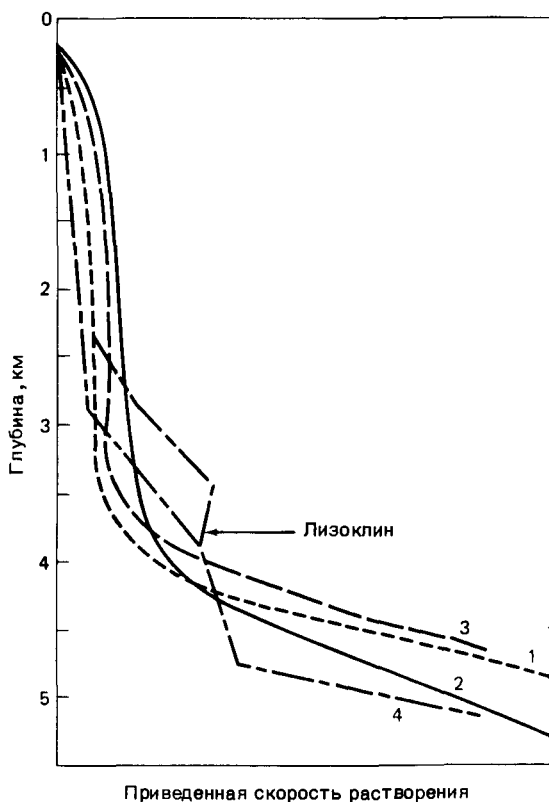
Карбонатная система морской воды изучалась весьма детально многими исследователями. Для точного вычисления состояния насыщения морской воды относительно кальцита необходимо ввести очень точные поправки в со-

отношение активность/концентрация или же эмпирически измерить кажущиеся константы равновесий [98]. Большинство океанографов используют второй подход, который вполне применим к морской воде, так как состав главных элементов (определяющий в основном коэффициенты активности) почти постоянен.

Большая часть поверхностной морской воды пересыщена относительно кальцита, а глубинные воды ненасыщены. Причины ненасыщенности заключаются в повышенном давлении, пониженной температуре и повышенных концентрациях CO_2 в глубинных водах (гл. 10). Наблюдается резкое изменение содержания кальцита в донных осадках Тихого океана на глубине около 3,5 км и в осадках Атлантического океана на глубине 5 км. Ниже этих глубин кальцит почти отсутствует, потому что раковины планктона, опускающиеся на большие глубины, растворяются раньше, чем могут быть захоронены. Глубина, на которой наблюдается резкое снижение содержания кальцита в осадках, называется *глубиной карбонатной компенсации* (ГКК), так что его поступление компенсируется скоростью растворения. На некоторой глубине выше ГКК отмечается изменение в характере растворения кальцита, называемое *лизоклином*. Выше лизоклина кальцитовые раковины (или, точнее, их панцири) почти не несут следов растворения. Ниже лизоклина более тонкие панцири и более хрупкие структуры исчезают, а единичные кальцитовые панцири, обнаруживаемые в осадке, представлены более массивными формами, которые более устойчивы к растворению (массивные панцири — понятие относительное; все они, по существу, меньше 1 мм в диаметре).

В литературе давно обсуждается вопрос о том, представляет ли ГКК (а с недавних пор и лизоклин) переход от пересыщенных вод к ненасыщенным или же она контролируется кинетическими факторами. Химические измерения (см., например [98, 97, 315]) показывают, что переход от пересыщенных вод наблюдается на значительно меньших глубинах (возможно, на глубине 500 м), а ГКК представляет собой такую глубину, на которой ненасыщение достаточно для того, чтобы растворение происходило быстрее захоронения в донном осадке. Этот вывод подтверждается лабораторными опытами по растворению кальцита [248] и опытами в природной обстановке, когда образцы кальцита опускались в морскую воду на различные глубины и прослеживались происходящие в них процессы растворения или осаждения [268, 15, 173]. Те и другие опыты показывают, что растворение кальцита происходит очень медленно в слегка ненасыщенной морской воде и значительно возрастает при достижении критической степени ненасыщенности (рис. 3.9).

Арагонит более растворим, чем кальцит, поэтому он имеет меньшую глубину компенсации. Последняя составляет несколько сот метров в северной части тропического пояса Тихого океана и достигает максимума (2 — 3 км) на севере Атлантического океана [16]. Таким образом, единственным значительным карбонатным минералом глубоководных осадков является низкомагnezийный кальцит.



Р и с. 3.9. Изменение скорости растворения кальцита в морской воде с глубиной. Кривая 3 характеризует растворимость взвешенных в океанической воде сферических частиц кальцита (по Петерсону [268]), кривая 4 — растворимость взвешенных в океанической воде скелетов фораминифер (по Бергеру [15]); кривые 1 и 2 рассчитаны по экспериментальным данным Морзе и Бернера [248]; показанная на графике скорость растворения соответствует степени ненасыщенности воды на любой глубине. Положение лизоклина дано на основании исследований кернов донных осадков (по Брамлетту [43]). Горизонтальные масштабы каждой серии опытов приведены с учетом сохранения подобия формы каждой кривой (по Морзе и Бернеру [248]).

КИСЛЫЕ ВОДЫ

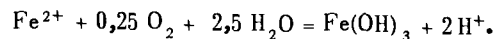
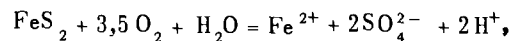
Воды, характеризующиеся нулевой карбонатной щелочностью и содержащие свободные сильные кислоты ($m_{H^+} > m_{HCO_3^-}$; pH обычно ниже 4,5), относятся к категории кислых. Кислые воды вызывают экологические проблемы, потому что большинство организмов (за исключением некоторых водорослей и бактерий) приспособились к водам, забуференным карбонатной системой, и не

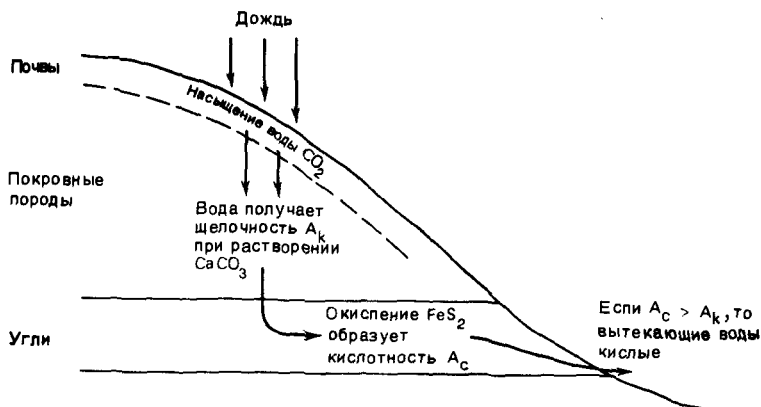
переносят высокую кислотность, а также потому, что в условиях высокой кислотности мобилизуются многие токсичные микроэлементы.

Кислые дожди. Кислые дожди появляются в результате обогащения дождевых вод H_2SO_4 и HNO_3 , образующихся при окислении SO_2 и окислов азота в атмосфере. Основным источником SO_2 является сжигание горючих ископаемых, а в ряде районов к этому добавляется плавление сульфидных руд. Окислы азота образуются главным образом при автомобильных выхлопах; высокая температура в двигателях внутреннего сгорания обуславливает окисление атмосферного азота. Дождевые воды в большинстве промышленных районов мира в настоящее время кислые.

Кислые дожди вызывают коррозию известняковых зданий и предметов искусства, но возможность нанесения ими заметного экологического ущерба зависит от степени кислотности вод и нейтрализующей способности почв и грунтов. В окрестностях некоторых металлургических предприятий Северной Америки растительность полностью уничтожена, так как поступление кислот было очень высоким для нормального функционирования почв. Кислые дожди, выпадающие в Швеции из облаков, формирующихся над крупными промышленными районами Великобритании, причиняют серьезный ущерб растительности и приводят к снижению популяций пресноводных рыб. Причина ущерба состоит не только в необычно высокой кислотности дождей, но и в том, что коренные породы представлены преимущественно гнейсами, которые выветриваются очень медленно. В процессе выветривания ионы водорода не потребляются с достаточной скоростью, что приводит к экологическим проблемам. Подобны по кислотности дожди и в Швейцарии [352], хотя они приносят меньший экологический ущерб. Это объясняется, по-видимому, тем, что среди горных пород Швейцарии широко распространены известняки, и кислотность нейтрализуется при выветривании кальцита. В отсутствие последнего дождевые воды могут быть нейтрализованы почвами. В опытном лесничестве Хаббард-Брук в Нью-Гэмпшире, США, выпадают кислые дожди, но кислотность нейтрализуется почвой [227], хотя среди коренных пород известняков нет. Климатические, биологические и геологические факторы, определяющие способность почвы нейтрализовать кислые воды, точно еще не установлены. Кислые дождевые воды могут также обусловить выщелачивание катионов и при длительном воздействии привести к снижению плодородия почв.

Кислые рудничные воды. Воды, дренируемые многими угольными шахтами в восточной части США, характеризуются повышенной кислотностью вследствие окисления пирита, содержащегося в углях. Реакции окисления можно представить стехиометрическими уравнениями





Р и с. 3.10. Схема баланса между кислотностью и щелочностью кислых рудничных вод (см. также работу Каруссио и Гейдела [61]).

При загрязнении рек такими водами погибает растительность на их берегах и на большом протяжении осаждается гидроокись железа. Хотя реакции окисления протекают с участием бактерий и являются достаточно сложными [306, 313, 330], баланс кислотности и щелочности можно представить в виде простой модели (рис. 3.10). Дождевая вода просачивается через перекрывающие отложения и становится щелочной обычно за счет растворения кальцита [61]. Величина щелочности определяется P_{CO_2} воды и растворимостью кальцита. При движении воды через угольные пласты происходит окисление пирита с образованием кислотности, которая сначала нейтрализуется за счет щелочности подземных вод. Если генерируемая кислотность превышает первоначальную щелочность воды, то вся щелочность расходуется и образуется кислая рудничная вода. При достаточно высоком содержании кислорода величина генерируемой кислотности определяется количеством реакционноспособного пирита в углях. Реакционноспособным является лишь очень тонкозернистый пирит, поэтому общее содержание серы в углях не может служить надежным показателем потенциальной кислотности вод [60]. Слои, подстилающие трещиноватые угольные пласты, обычно непроницаемы, следовательно, вода выходит на поверхность прежде, чем успеет прийти во взаимодействие с породой другого типа.

В отсутствие горнодобывающих работ кислые воды не столь обычны, так как количество растворенного в подземных водах кислорода недостаточно для продуцирования кислотности, превышающей щелочность подземных вод. Для генерации кислотности в 1 моль требуется приблизительно 1 моль O_2 , а почвенные воды содержат, как правило, меньше 0,6 ммоль O_2 на литр. Если имеют место горнодобывающие работы, то вводится дополнительное количество O_2 , а движение вод в системе ускоряется. Окисление уже не лимитируется переносом кисло-

рода подземными водами, поэтому кислотность может повыситься. Бактерии, которые ускоряют реакции образования кислотности, развиваются только в кислой среде, поэтому с возникновением кислотности ее дальнейшее образование нарастает, а вместе с тем быстро растет и проблема кислотности.

Контрольные вопросы

1. Речная вода имеет следующий химический состав (в млн^{-1}):

Na^+	11,4	Cl^-	1,9
K^+	1,56	SO_4^{2-}	58
Ca^{2+}	24,0	Щелочность	1,30 $\text{мг} \cdot \text{экв}/\text{кг}$
Mg^{2+}	10,0	pH	8,10
		Температура	10°C

Вычислив коэффициенты активности ионов по уравнению Дебая — Хюккеля (гл. 2), определить: а) с каким P_{CO_2} вода находится в равновесии? б) насколько она пересыщена или ненасыщена относительно кальцита?

Определить при условии, что активности равны концентрациям.

2. Какова концентрация кальция в воде, равновесной с кальцитом при $P_{\text{CO}_2} = 10^{-2.5}$ атм и 5°C?

3. Какое количество кальцита выпадает в осадок при повышении температуры воды (указанной в вопросе 2) от 5 до 25°C при химическом равновесии в условиях: а) постоянного P_{CO_2} ; б) отсутствия потери и поступления газовой фазы CO_2 ? Какими будут значения pH и P_{CO_2} в конце реакции при условии (б)?

4. Дополнение к вопросу 3: насколько изменится количество осажженного кальцита, если использовать разные значения $K_{\text{кальц}}$ (табл. 3.1)?

5. Раствор 0,01 м NaHCO_3 находится в равновесии с кальцитом при $P_{\text{CO}_2} = 10^{-1}$ атм и 25°C. Сколько Ca^{2+} (в млн^{-1}) будет в растворе и каким станет pH последнего?

6. Раствор 0,01 м CaCl_2 находится в равновесии с кальцитом при $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}$ атм и 25°C. Какими при этом будут конечный pH и содержание HCO_3^- ?

7. Каким должен быть pH в луже дождевой воды на кровле доломита при 25°C в условиях химического равновесия?

8. "Идеальный" дождь состоит из чистой воды, находящейся в равновесии с CO_2 , парциальное давление которой равно $10^{-3.5}$ атм. На сколько миллиметров растворится известняк, подверженный воздействию указанного дождя, за 100 лет? Принять осадки 1 м/год, температуру 25°C, открытость системы относительно CO_2 , плотность кальцита 2,7 г/см³.

9. Если бы дождь (см. вопрос 8) был кислый со свободной кислотностью 0,1 $\text{мг} \cdot \text{экв}/\text{кг}$, то сколько миллиметров породы растворилось бы за столетие?

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Berger W.H.*, 1976. Biogenous deep sea sediments: production, preservation and interpretation. *Chemical Oceanography*, 2nd ed., Vol. 5, ed. *J.P. Riley and R. Chester*. Academic Press, New York, pp. 265 – 387.
- Garrels R.M. and C.L. Christ*, 1965. *Solutions, Minerals and Equilibria*. Harper & Row, New York, Chap. 3.

Имеется русский перевод: Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. – М.: "Мир", 1968. – 368 с.

Несколько примеров расчета, касающихся растворения и осаждения кальция.

- Gieskes J.M.*, 1974. The alkalinity – total carbon dioxide system in sea water. *The Sea, Ideas and Observations*, Vol. 5: Marine Chemistry, ed. *E.D. Goldberg*. Wiley-Interscience, New York, pp. 123 – 151.

- Holland H.D., T.V. Kirsipu, J.S. Huebner and U.M. Oxburgh*, 1964. On some aspects of the chemical evolution of cave waters. *J. Geol.*, 72, pp. 36 – 67.

Применение простых расчетов к природной системе.

- Langmuir D.*, 1971. The geochemistry of some carbonate ground waters in central Pennsylvania. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 35, pp. 1023 – 1045.

- Plummer L.N.*, 1977. Defining reactions and mass transfer in part of the Floridan Aquifer. *Water Resour. Res.*, 13, pp. 801 – 812.

- Stumm W. and J.J. Morgan.*, 1981. *Aquatic Chemistry*, 2nd ed. Wiley-Interscience, New York, Chap. 3 and 4.

Детальная систематика кислотно-основных реакций, карбонатная система и определение щелочности титрованием.

Статьи, представленные на Первом международном симпозиуме по кислым атмосферным осадкам и лесным экосистемам, опубликованы в *Water, Air, and Soil Pollution*, 6 (1976) and 7 (1977).

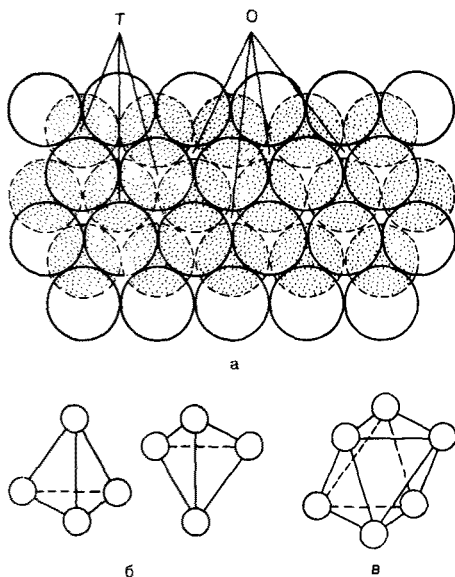
Глинистые минералы и ионный обмен

Глинистые минералы – это тонкозернистые кристаллические водные силикаты со слоистой структурой. Они составляют главную часть продуктов взаимодействия вода – порода в условиях земной поверхности. Благодаря особенностям своей структуры глинистые минералы являются эффективно действующими ионообменными материалами. В связи с тем что они активно участвуют в процессах, регулирующих химический состав природных вод, необходимо дать некоторые представления об их структуре и химическом составе.

Термин "глина" используется в геологии для обозначения размера зерен (определенного по скорости осаждения в воде) менее 2 мкм (или, в более редких случаях, менее 4 мкм). Несмотря на то что большинство природных минералов с указанным размером зерен являются глинистыми минералами, а большая часть слагающих их частиц имеют размеры, характерные для глин, соответствие терминов никоим образом нельзя признать точным. Глинистая фракция (размер зерен) почв и осадков обычно содержит наряду с глинистыми минералами кварц, полевые шпаты, окислы железа и карбонаты, а размер зерен глинистых минералов, особенно каолинита и хлорита, часто превышает 2 мкм.

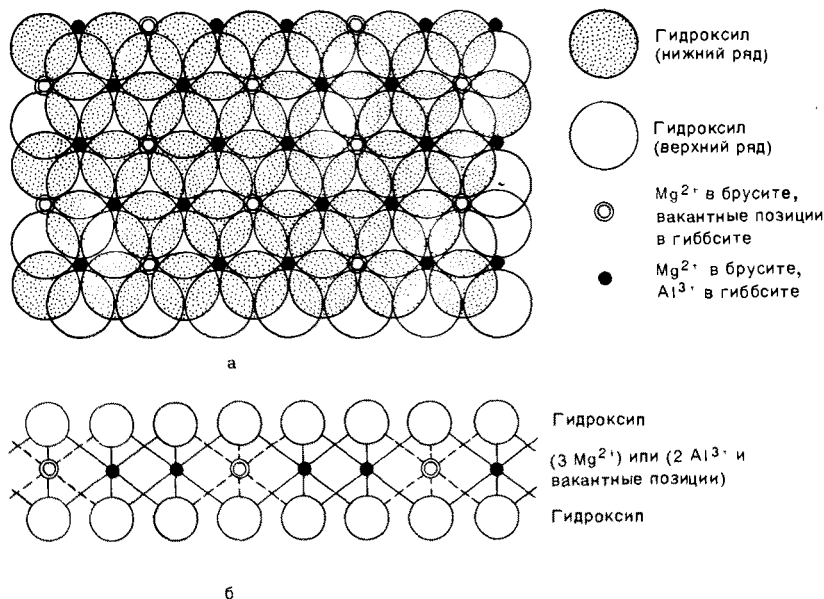
МИНЕРАЛОГИЯ И СОСТАВ

Брусит $Mg(OH)_2$ и гиббсит $Al(OH)_3$. Строго говоря, брусит и гиббсит не относятся к глинистым минералам, тем не менее они могут служить хорошим объектом для обсуждения структур глинистых минералов. В основе обеих структур лежит слой, состоящий из двух листов плотноупакованных гидроксил-ионов (рис. 4.1), октаэдрические пустоты между которыми заполнены ионами магния или алюминия. Лист плотноупакованных гидроксил-ионов (ионы здесь принимаются за жесткие сферы) – это лист, в котором ионы расположены по закону плотнейшей упаковки, возможной для одной плоскости. Второй лист плотноупакованных гидроксил-ионов располагается так, что сферы верхней плоскости находятся в углублениях между сферами нижней плоскости подобно тому, как второй слой теннисных мячей лежал бы на первом слое (в отсутствие такого ограничителя, как коробка). Между листами гидроксил-ионов имеются два типа пустот: меньшие – *тетраэдрические*, окруженные четырьмя гидроксил-ионами в положениях, соответствующих углам правильного тетраэдра, и большие – *октаэдрические*, окруженные шестью гидроксил-ионами по



Р и с. 4.1. Два листа плотноупакованных гидроксил-ионов в структуре брусита и гиббсита. а — двухлистный слой (нижний лист затенен), вид сверху. Т и О — соответственно тетраэдрическая и октаэдрическая позиции; б — расположение гидроксил-ионов в тетраэдрической позиции; в — расположение гидроксил-ионов в октаэдрической позиции. На фрагментах б и в и на последующих рисунках ионы гидроксила (и кислорода) показаны для ясности в виде небольших кружков, отделенных друг от друга. Фактически гидроксильные (кислородные) ионы "соприкасаются", а катионы типа Al^{3+} и Mg^{2+} располагаются в пустотах между ними.

углам правильного октаэдра (рис. 4.1). В структуре брусита каждая октаэдрическая позиция занята ионом магния (рис. 4.2). Таким образом, каждый ион Mg^{2+} координируется шестью ионами OH^- , а каждый ион гидроксила — тремя ионами Mg^{2+} , что соответствует формуле $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Если бы Al^{3+} замещал Mg^{2+} , то структура брусита была бы невозможной, так как количество положительных зарядов превысило бы количество отрицательных. Эта проблема решается в структуре гиббсита тем, что каждая третья октаэдрическая пустота остается незанятой (рис. 4.2). В этом случае заряды оказываются сбалансированными, а составу соответствует формула $\text{Al}(\text{OH})_3$. Глинистые минералы, родственные гиббситу, называются *диоктаэдрическими*, так как из каждых трех октаэдрических пустот катионами заняты две. Глинистые минералы, родственные бруситу, называются *триоктаэдрическими*. Состав природных гиббситов, по-видимому, близок к идеальному; в них возможно замещение некоторого количества Al^{3+} на Fe^{3+} . В свою очередь в брусите возможно замещение Mg^{2+} на Fe^{2+} .

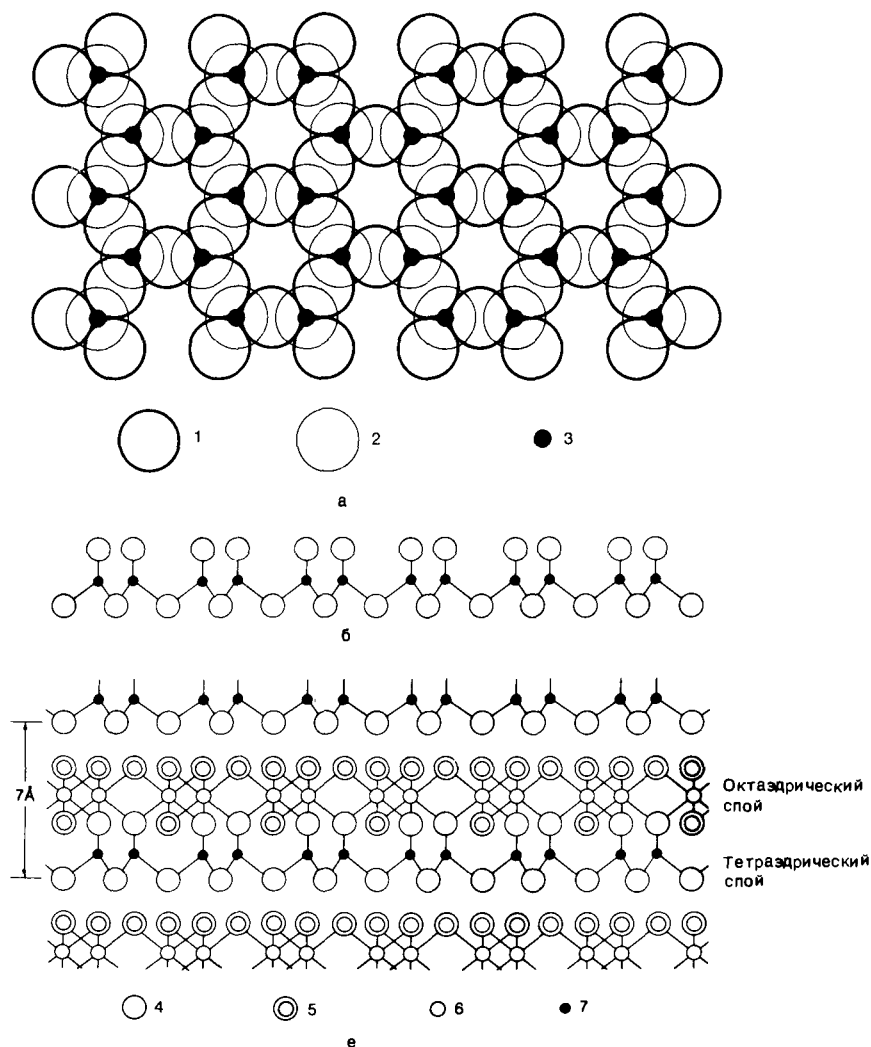


Р и с. 4.2. Структуры брусита и гибbsite. а — вид слоя сверху, показывающий расположение катионов в брусите и вакантных октаэдрических позиций в гибbsite; б — схематическое сечение части слоя; показанные гидроксил-ионы не лежат, как катионы, в одних и тех же вертикальных плоскостях.

Отдельные слои брусита или гибbsite удерживаются вместе силами Ван-дер-Ваальса, т.е. силами слабого притяжения, существующего между любыми двумя атомами (или слоями атомов). По сравнению с электростатическими силами, которые связывают ионы, например, Mg^{2+} и OH^- в пределах каждого слоя брусита, сила Ван-дер-Ваальса значительно слабее и эффективна на более коротких расстояниях. Брусит и гибbsite относятся к очень мягким минералам, потому что силы сцепления между соседними слоями весьма слабые.

Каолинит и родственные ему минералы. *Группа каолинита.* Структура каолинита состоит из слоя октаэдрически координированных ионов алюминия, близкого аналога слоя гибbsite, и слоя тетраэдрически координированных атомов кремния (рис. 4.3). Ион кремния (меньший по размеру, чем Al^{3+}) настолько мал по сравнению с ионами кислорода и гидроксила, что заполняет тетраэдрические позиции, аналогичные показанным на рис. 4.1. Ионы кислорода и гидроксила, по существу, имеют одинаковые размеры, поэтому чередование кислорода и гидроксила не создает нарушений в геометрии слоя брусита/гибbsite при условии, что электрические заряды структуры в целом сбалансированы.

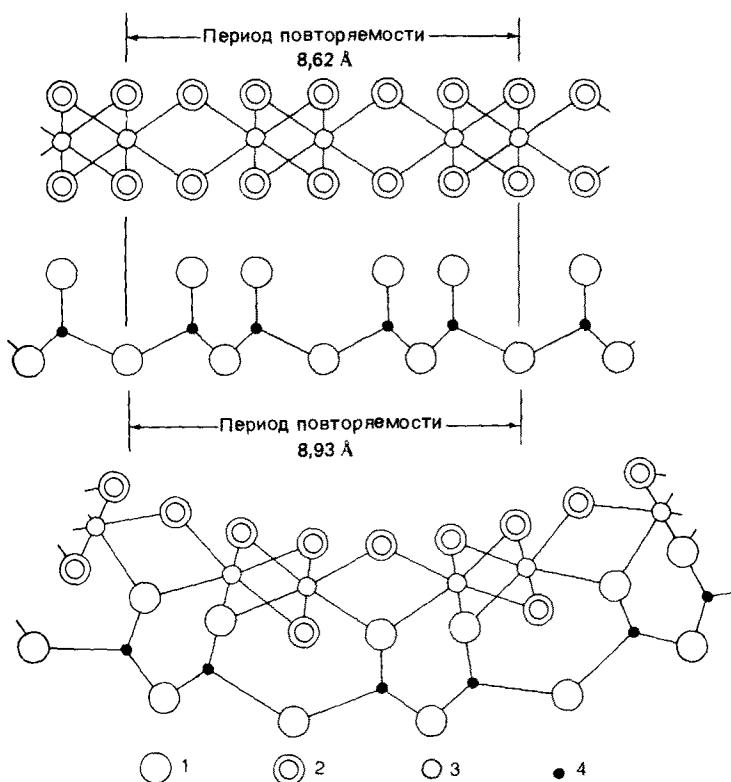
Идеализированная формула каолинита — $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, и большинство минералов группы каолинита, по-видимому, близки к идеальному составу (гал-



Р и с. 4.3. Структура каолинита. а — тетраздрический слой (вид сверху). Отметим, что ионы кислорода в основании слоя расположены по закону плотнейшей упаковки, но с некоторыми вакансиями; б — поперечное сечение тетраздрического слоя; в — поперечное сечение структуры каолинита, показывающее, что кислород в вершинах тетраэдров замещает некоторые гидроксил-ионы в структуре гиббсита. 1 — кислород в основании тетраэдров; 2 — кислород в вершинах тетраэдров; 3 — кремний; 4 — ионы кислорода; 5 — ионы гидроксила; 6 — алюминий; 7 — кремний.

луазит рассматривается ниже). Единичный слой, имеющий толщину около $7 \text{ \AA}$, дает характерный пик дифракции рентгеновских лучей, соответствующий значению, близкому к $7 \text{ \AA}$. Последовательные слои в структурах минералов этой группы связаны между собой силами Ван-дер-Ваальса. Способ наложения слоев определяет образование полиморфных модификаций каолинита (в узком смысле) — диккита и накрита. Последовательные слои в структурах каолинитов, формирующихся в условиях земной поверхности, обычно не упорядочены. Термин "каолинит" часто используется для обозначения всех членов группы каолинита.

Идеальный октаэдрический (гиббситовый) слой в структуре каолинита имеет, по-видимому, несколько меньший горизонтальный размер, чем идеальный тетраэдрический (кремнекислородный) слой (рис. 4.4). Эта "несогласованность" может быть компенсирована деформацией тетраэдрического слоя (в каолини-



Р и с. 4.4. Схема, показывающая, как несогласованность между октаэдрическим и тетраэдрическими слоями вызывает изгиб решетки, приводящий к трубчатой структуре гаптуазита. 1 — кислород; 2 — гидроксип; 3 — алюминий; 4 — кремний.

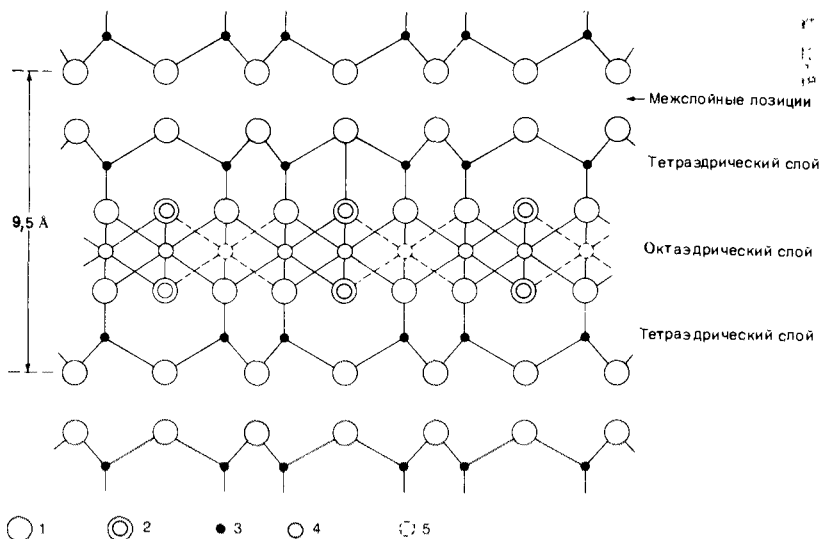
те, дикките и накрите) или образованием изгибов слоев и трубчатых форм с октаэдрическими слоями, обращенными внутрь (рис. 4.4). Трубчатые разновидности минералов группы каолинита обычно называют *галлуазитом*, хотя существует некоторая путаница в номенклатуре, так как отдельные виды галлуазита имеют дополнительные молекулы воды между алюмосиликатными слоями [50].

Группа серпентина. Минералы группы серпентина представляют собой триоктаэдрические аналоги каолинита, имеющие идеализированную формулу $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. Различные члены группы серпентина (антигорит, хризотил, лизардит) являются полиморфными модификациями с изогнутыми, трубчатыми или очень мелкими кристаллитами, образующимися в связи с тем, что идеальный бруситовый слой значительно больше идеального тетраэдрического кремнекислородного слоя. Природные серпентины близки к идеальному химическому составу.

Группа 7 Å-хлорита (септешлорита). Минералы этой группы также принадлежат к триоктаэдрическим аналогам каолинита, но отличаются от серпентинов тем, что в октаэдрическом слое значительное количество магния замещено железом и алюминием, а в тетраэдрическом слое алюминий частично замещает кремний. Замещение атомом, большим по размеру, чем атом Si, в тетраэдрическом слое и атомом, меньшим по размеру, чем атом Mg, в октаэдрическом слое снижает различие двух слоев, вследствие чего морфология кристаллитов обычно проста. Единственным важным представителем этой группы, образующимся в современных поверхностных условиях, является шамозит (или септешамозит), приблизительная формула которого $(Mg_{0,3}Fe_{2,0}^{2+}Al_{0,7})(Si_{1,3}Al_{0,7})O_5(OH)_4$, где скобками выделены катионы октаэдрического и тетраэдрического слоев.

Глинистые минералы группы 2:1 (со структурой из трехслойных пакетов). В эту большую и сложную группу входят слюды, вермикулит, группа смектита (монтмориллонита), пиррофиллит, тальк и различные смешанослойные модификации. В основе всех этих минералов лежит структура из двух тетраэдрических (кремнекислородных) слоев с одним октаэдрическим слоем между ними. Наиболее простыми конечными членами этой группы являются пиррофиллит $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$ и тальк $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ (рис. 4.5). Их структуры одинаковы, за исключением того, что пиррофиллит относится к диоктаэдрическим минералам, а тальк — к триоктаэдрическим. Другие члены группы 2:1 имеют по сравнению с пиррофиллитом и тальком одно или несколько следующих отличий (рис. 4.6):

1. Замещение Si^{4+} на Al^{3+} в тетраэдрических слоях. Этот процесс вызывает общий дефицит заряда в пакете 2:1, компенсируемый дополнительными катионами, располагающимися между указанными слоями в так называемых межслойных позициях. Если число межслойных катионов мало, то они могут участвовать в обменных реакциях (см. ниже). Если же их число велико (по геометрическим условиям таким катионом обычно является K^+), то обмен затруднен.



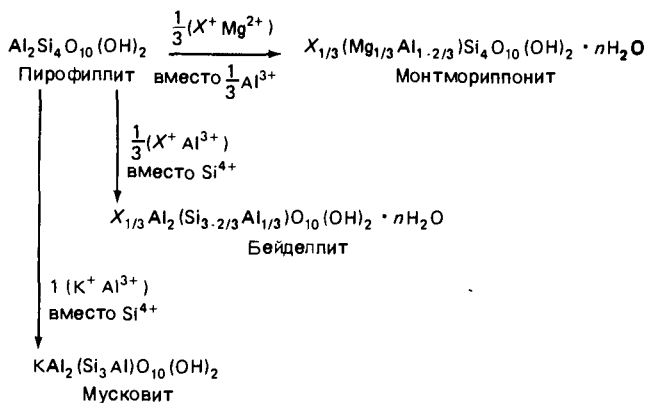
Р и с. 4.5. Структура пирофиллита и талька. В пирофиллите октаэдрические позиции заняты Al, а позиции, обозначенные пунктирными кружками, вакантны. В тальке все октаэдрические позиции заняты Mg. Пирофиллит и тальк не содержат катионов в межслойных позициях, и слои удерживаются вместе только силами Ван-дер-Ваальса. В других глинистых минералах группы 2 : 1 межслойные позиции заняты катионами, а в некоторых минералах — молекулами воды. 1 — кислород; 2 — гидроксил; 3 — кремний; 4 — Al (пирофиллит) или Mg (тальк); 5 — вакансия (пирофиллит) или Mg (тальк).

2. Замещение Al^{3+} на Mg^{2+} или Fe^{2+} в октаэдрическом слое и вхождение обменных катионов в межслойные позиции для компенсации отрицательного заряда пакетов 2:1.

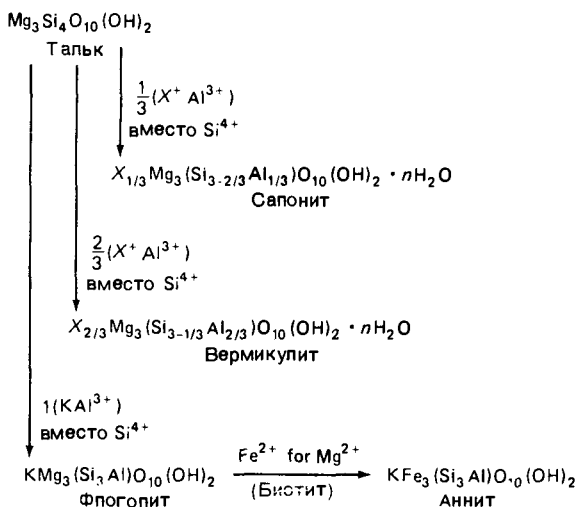
3. Замещение Al^{3+} на Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} и подобные катионы в октаэдрическом слое или замещение Mg^{2+} этого же слоя на Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} и подобные катионы. Баланс зарядов в этом случае может поддерживаться изменением числа межслойных катионов или образованием вакансий (позиций, не занятых катионами) в октаэдрическом слое.

По числу катионов в октаэдрическом слое природные минералы обычно относятся к ди- или триоктаэдрической форме и не имеют, как правило, промежуточных форм, хотя глины группы смектита настолько тонкозернисты и трудны для изучения, что существование в них промежуточных форм нелегко доказать или отвергнуть.

Группа смектита. Термин "смектит" обычно используют для описания глин, у которых базальное расстояние (толщина пакета 2:1 плюс межслойное пространство) при обработке этиленгликолем увеличивается до 17 Å. Такие минералы традиционно называют монтмориллонитом, что вызывает путаницу, так как термин "монтмориллонит" используется также для обозначения специфич-



а



б

Р и с. 4.6. Сопоставление некоторых обычных диоктаэдрических (а) и триоктаэдрических (б) листовых силикатов с пиррофиллитом и тальком. Замещения в тетраэдрическом слое показаны вертикальными стрелками, а в октаэдрическом — горизонтальными. X^+ представляет собой способные к обмену катионы межслойных позиций (Na^+ , K^+ , $1/2 \text{Ca}^{2+}$, $1/2 \text{Mg}^{2+}$ и т.д.), а $n \cdot \text{H}_2\text{O}$ — межслойную воду. Диоктаэдрические вермикулиты должны быть подобны бейделлиту или монтмориллониту, но с замещением приблизительно $2/3$ катионов вместо $1/3$.

ческого члена группы смектита. Расширение при действии этиленгликоля указывает на структуру, в которой количество межслойных катионов соответствует 0,2–0,5 единицы на одну группу $O_{10}(OH)_2$. В монтмориллоните (в узком смысле) отрицательный заряд появляется в результате замещения Al^{3+} на Mg^{2+} в октаэдрическом слое пиррофиллита. В бейделлите (другом представителе группы смектита) заряд появляется в результате замещения Si^{4+} на Al^{3+} тетраэдрического слоя пиррофиллита, а в сапоните – в результате такого же замещения Si^{4+} в тетраэдрическом слое талька. Большой диапазон вариаций состава минералов группы смектита обусловлен вхождением различных количеств Mg , Al , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Li^{+} и т.д. в октаэдрический слой и замещением Si в тетраэдрическом слое на Al и, возможно, на Fe^{3+} . Смектиты обычно встречаются в виде исключительно мелких кристаллов (< 1 мкм), поэтому их идентификация осуществляется главным образом на основе измерения дифракции рентгеновских лучей. Поскольку почти невозможно выделить чистый смектит из тонкозернистых смесей¹, надежных данных о составе смектитов в почвах и осадках весьма мало.

Межслойные катионы в смектитах способны к обмену. Если глину поместить в раствор $NaCl$, то межслойными катионами будут главным образом ионы Na^{+} , а если в раствор $CaCl_2$, – то ионы Ca^{2+} и т.д. Различные органические молекулы (подобные упоминавшемуся выше этиленгликолю) могут также проникать в межслойное пространство, вызывая соответствующие изменения дифракции рентгеновских лучей.

В межслойном пространстве смектитов присутствует обычно вода, количество которой определяется природой межслойного катиона, зарядом пакета 2:1 и влажностью среды, в которой находится глина. Когда межслойный катион двухвалентный (Mg^{2+} или Ca^{2+}), присутствуют обычно два слоя молекул воды при условии, что влажность не очень низкая. Это соответствует базальному расстоянию около $14\text{\AA}$. Если межслойным катионом является Na^{+} , то количество межслойной воды может увеличиваться почти неограниченно, когда относительная влажность приближается к 100%, что приводит к набуханию зерен минерала. Набухание смектитов, насыщенных натрием, имеет важные практические последствия. Если почва, содержащая смектиты, насыщается натрием, ее проницаемость снижается, а структура разрушается, что делает почву непригодной для земледелия (коллоидные свойства обсуждаются далее в этой главе). Если глины в водоносном горизонте насыщаются натрием, проницаемость их, по-видимому, снижается. Набухание и усадка смектитов могут привести к неустойчивости склонов и тем самым создать проблемы в сохранении оснований сооружений. Смектиты, насыщенные калием, не набухают в такой степени, как смектиты, насыщенные натрием, но их ба-

¹ Фракции размером $< 0,1$ мкм в почвах и осадках часто состоят почти из чистого смектита, но до сих пор остается нерешенным вопрос о том, в какой степени этот тонкий материал может представлять основную массу смектита в образце.

зальные расстояния все же более изменчивы, чем у смектитов, насыщенных Mg^{2+} или Ca^{2+} .

Вермикулит. Когда заряд пакета 2:1 больше 0,5 единицы на группу $O_{10}(OH)_2$, электростатические силы, удерживающие слои пакета 2:1 в виде единого целого, настолько велики, что межпакетное пространство уже не так легко расширяется органическими молекулами, а межслойные катионы обмениваются не столь легко. Вермикулиты имеют более высокий заряд пакетов 2:1, чем смектиты¹ (примерно 0,5 – 0,7 единицы на группу $O_{10}(OH)_2$) и, следовательно, вермикулит не расширяется до 17 Å при обработке этиленгликолем. Если межслойный катион в вермикулите представлен ионом Mg^{2+} , то межслойное пространство обычно содержит два слоя воды, при этом базальное расстояние составляет примерно 14 Å. Если межслойный катион представлен ионом K^+ , то вода может быть вытеснена из межслойного пространства, что приводит к базальному расстоянию около 10 Å. Все макроскопические кристаллы вермикулита являются триоктаэдрическими; диоктаэдрический вермикулит встречается лишь в виде очень мелких кристаллов в некоторых почвах и осадках. В общем же структура и свойства вермикулитов близки к таковым у смектитов. Различия обусловлены более высоким электростатическим зарядом силикатного каркаса вермикулита, сбалансированным повышенным количеством межслойных катионов.

Группа слюд. Структура обычных слюд связана со структурами пиррофилита и талька; она образуется в результате замещения одного из четырех ионов Si^{4+} на ионы Al^{3+} в тетраэдрическом слое и вхождения в межслойную позицию одного иона K^+ . Отдельные слои в слюдах связаны относительно большими электростатическими силами между отрицательно заряженными силикатными слоями и ионами K^+ между ними. Поэтому слюды значительно тверже талька, не содержат воду в межслойном пространстве, и ионы K^+ не обмениваются в обычных условиях. Базальное расстояние в слюдах составляет около 10 Å.

Обычная диоктаэдрическая слюда представлена мусковитом $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$, а триоктаэдрические слюды – флогопитом $KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ и биотитом. Последний аналогичен флогопиту, но Mg^{2+} в нем частично замещен Fe^{2+} .

Термин "иллит" используют для обозначения всех минералов группы слюд с размерами частиц, аналогичными размерам глинистых частиц (< 2 мкм), т.е. глинистых минералов, которые показывают при рентгеноструктурном анализе базальное расстояние 10 Å [139]. Иллиты – самые распространенные в природе глинистые минералы, образующие основную массу древних глин. Ил-

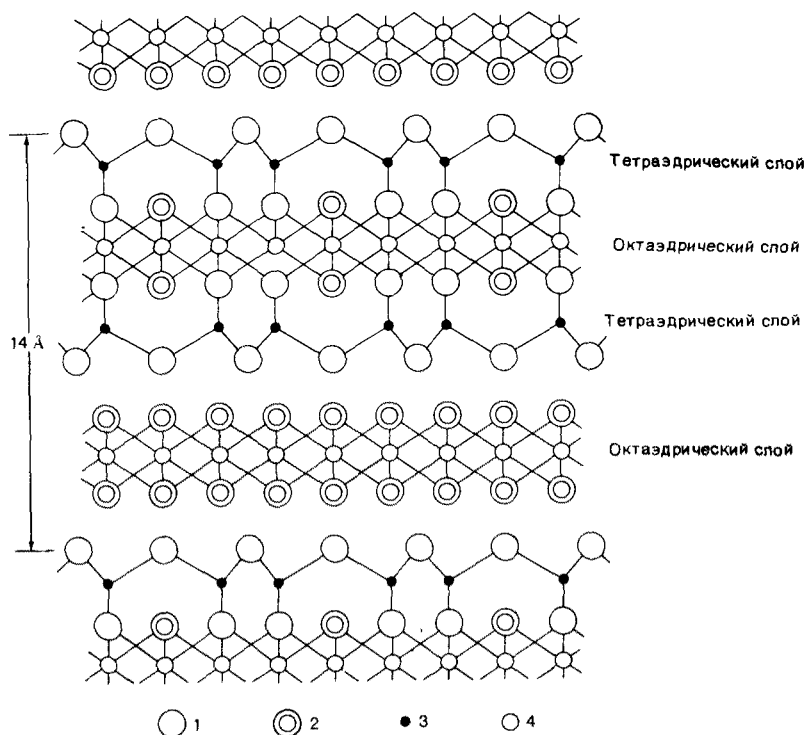
¹ Практическое определение вермикулита основано на набухании его в органических жидкостях. Набухание не обязательно точно соответствует межслойному заряду, поэтому имеется некоторое перекрытие в величинах межслойных зарядов вермикулитов и смектитов.

литы древних глин не являются идеальным мусковитом. По сравнению с ним они содержат меньше K и Al и больше Si. В них отмечается также некоторое количество Mg и Fe. Большинство природных иллитов имеют, по-видимому, *смешанослойную структуру*; в любом кристаллите около 80% слоев подобны слоям мусковита и 20% — смектита [175]. Представляется, что глинистые минералы, занимающие по составу промежуточное положение между вермикулитом и слюдами, не образуют слоев единого типа, а формируют смешанослойные структуры с некоторым числом слабозаряженных слоев (типа смектита), распределенных среди высокозаряженных слоев (типа слюды). Термин "иллит" иногда используют в более узком смысле (по сравнению с его первоначальным значением, приведенным выше), причем значение его у разных авторов различно.

Глауконит — это обогащенная железом разновидность иллита; он (или его предшественник — минерал со смешанослойной структурой) образуется в осадочных обстановках, обычно на дне моря.

Хлорит. Структура хлорита может быть представлена как структура талька с дополнительным бруситовым слоем между пакетами 2:1 (рис. 4.7). Его базальное расстояние равно 14 Å. Природные хлориты содержат переменные количества Al, Fe²⁺, Fe³⁺ вместо Mg²⁺ и Al, замещающего частично Si. Отдельные разновидности хлорита имеют свои названия [80], но они здесь не приводятся. Идеализированная формула хлорита — $(\text{Mg, Fe, Al})_3 (\text{SiAl})_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot (\text{Mg, Al, Fe})_3 (\text{OH})_6$ или $(\text{Mg, Fe, Al})_6 (\text{Si, Al})_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_8$, где атомы в пределах каждой из скобок могут содержаться в любых пропорциях, обеспечивающих баланс зарядов структуры в целом. Истинные хлориты имеют ту же химическую формулу, что и 7Å-хлориты. Представляется, что для большинства разновидностей хлорита структура с межслойным расстоянием 14Å более устойчива, чем с расстоянием в 7 Å. Хлориты образуются главным образом в процессе диагенеза и низкотемпературного метаморфизма. В небольших количествах они могут формироваться в почвах и осадках морского дна.

Смешанослойные глины. Структуры глинистых минералов группы 2:1 и хлорита тесно связаны между собой (рис. 4.8). Не удивительно поэтому, что встречаются минералы со структурой, включающей слои различных типов. Как уже упоминалось, некоторые кристаллы одновременно содержат слои смектитового и иллитового типов и дают смешанослойный иллит-смектит. Кроме того, между слоями смектита могут располагаться структуры гиббсита или брусита, что приводит к образованию смешанослойного хлорит-смектита. Различные слои могут распределяться произвольно или характеризоваться различными типами упорядоченности, что затрудняет точную идентификацию смешанослойных структур. Наиболее успешным оказался метод моделирования, т.е. составления рентгеноструктурных диаграмм для различных смешанослойных структур с помощью ЭВМ и сравнения полученных моделей с диаграммами природных веществ [285].

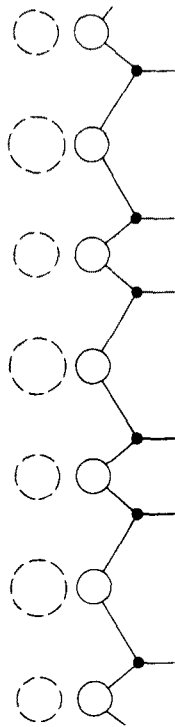
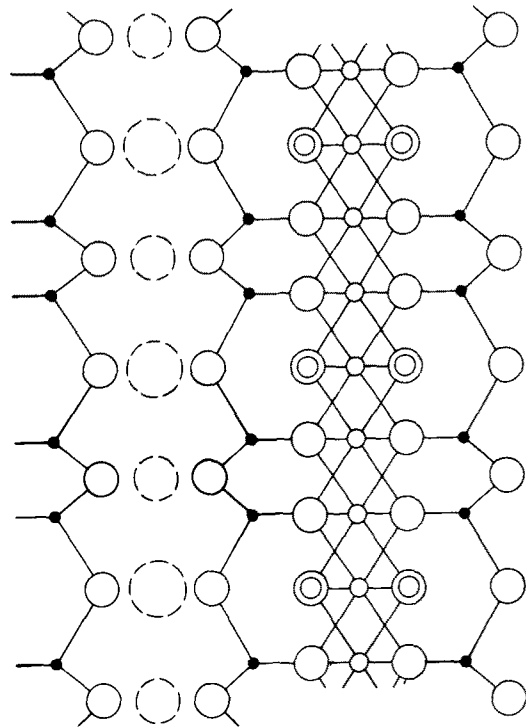


Р и с. 4.7. Структура хлорита. 1 — кислород; 2 — гидроксип; 3 — кремний; 4 — магний, железо, алюминий или вакансия.

Сепиолит и палыгорскит. В сепиолите и палыгорските (синоним — аттапульгит) слои 2:1 образуют не непрерывные пакеты, а волокна толщиной в шесть (сепиолит) или четыре (палыгорскит) кремнекислородных тетраэдра (рис. 4.9). Их упрощенные формулы соответственно $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$ и $(Mg, Al, Fe)_4Si_8O_{20} \cdot nH_2O$. Сепиолит может встречаться в виде чисто магниевой разновидности, но большинство сепиолитов и все природные палыгорскиты содержат некоторое количество алюминия и обменных катионов.

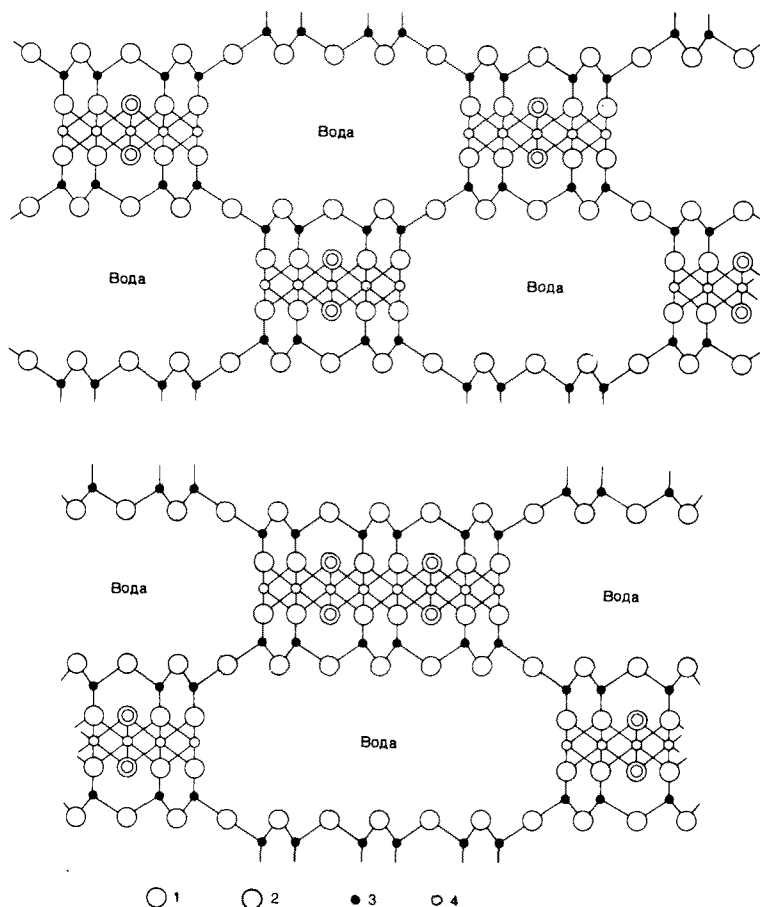
КОЛЛОИДНЫЕ СВОЙСТВА

Когда глинистая частица типа смектита суспендирована в воде, некоторые межслойные катионы переходят в раствор, вследствие чего силикатный каркас приобретает отрицательный заряд и вокруг него образуется диффузное облако катионов (рис. 4.10). Заряженная поверхность и диффузное облако противоположно заряженных ионов (*противоионов*) называют *двойным слоем*. Может существовать также двойной слой из положительно заряженной по-



Межслой- ные позиции	Слюда (обычная)		Обменные катио- ны $1/3$ $+ H_2O$	Хлорит Lauv
	K_1			
Тетраэдри- ческие по- зиции	Si_3Al	Si_4 (в некоторых разновидностях частично A)	От Si до Si_2Al_2	
Октаэдриче- ские позиции	Al_2 мус- ковит, (Mg, Fe) ₃ (биотит)	Al, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg	Mg, Al, Fe	
Толщина еди- ничного слоя	10 Å	Разновидности, содержащие II_2O Обычно 14 Å, уве- личивается до 17 Å под действием эти- ленгликоля	14 Å	
Простейшая формула	$KAl_3Si_3O_{10}$ (ОН) ₂ (мусковит)	$Na_{1/3}Al_{1/2}Mg_{1/3}Si_4O_{10}$ (ОН) ₂ (монтмориллонит)	$Mg_6Si_4O_{10}$ (ОН) ₈	

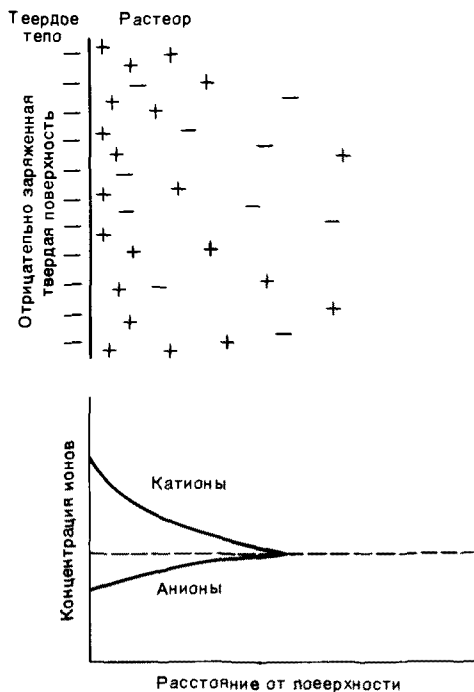
Р и с. 4.8. Общая схема структур глинистых минералов групп 2 : 1 и 2 : 2.
подобии смектиту, но содержит 2/3 обменных катионов.



Р и с. 4.9. Структуры палыгорскита/аттапюльгита (вверху) и сепиолита (внизу). В обеих структурах слои 2 : 1 образуют цепочки, а не непрерывные листы. 1 — кислород; 2 — гидроксил; 3 — кремний; 4 — магний или алюминий.

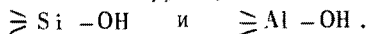
верхности, окруженной облаком анионов. Устойчивость коллоидных суспензий (см. ниже) и ионообменные свойства твердых веществ тесно связаны с поведением двойного слоя.

Поверхностный заряд в смектитах обусловлен замещениями в силикатном каркасе, поэтому он, как правило, не зависит от величины pH. У большинства других природных коллоидов (например, окислов Si, Al, Fe, Mn, коллоидального органического вещества) поверхностный заряд связан с ионизацией твердого вещества или с адсорбцией на его поверхности других ионов. На поверхностях окислов (и краях глинистых частиц) имеются такие

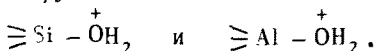


Р и с. 4.10. Упрощенная схема электрического двойного слоя, в котором избыточный отрицательный заряд на поверхности твердого тела компенсируется избыточной концентрацией катионов в растворе близ поверхности раздела твердое тело – раствор.

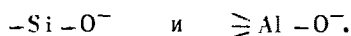
химические группы, как



В очень кислых растворах эти группы присоединяют протон и превращаются в группы



В очень щелочных растворах они, наоборот, теряют протон и переходят в



Поэтому общий заряд поверхности, содержащей гидроксильные группы, изменяется в зависимости от pH. В кислых растворах поверхность заряжается положительно, и ее катионообменная емкость будет низкой или даже нулевой, если нет специфического химического взаимодействия между катионами и поверхностью. При этом анионообменная емкость имеет определенную величину. В щелочных растворах поверхность заряжена отрицательно, ее анионообменная емкость будет низкой или нулевой, а катионообменная емкость –

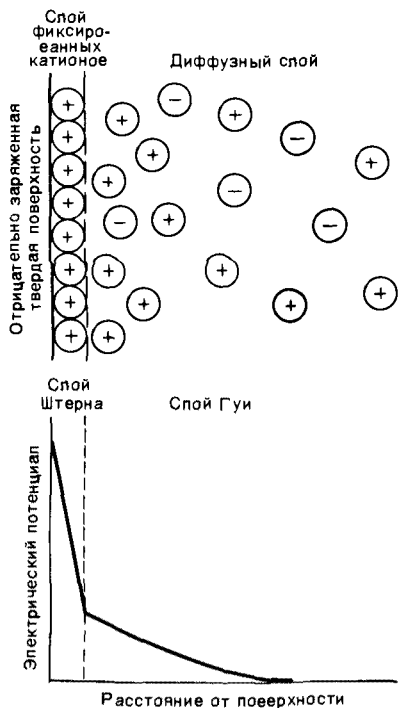
Т а б л и ц а 4.1. Изоэлектрические точки (рН) некоторых природных веществ [264, 221, 187]

SiO_2 (кварц)	2,0	$\text{FeO}(\text{OH})$ (гётит)	6—7
SiO_2 (гель)	1,0—2,5	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	6—9
Al_2O_3 (корунд)	9,1	MnO_2	2
$\text{Al}(\text{OH})_3$ (гипсбит)	~9	(различные формы)	
TiO_2 (анатаз)	7,2	Каолинит	~3,5
Fe_3O_4 (магнетит)	6,5	Монтмориллонит	<2,5
Fe_2O_3 (гематит)	5—9 (обычно 6—7)		

значительной. Значение рН, при котором общий заряд поверхности равен нулю, называется *изоэлектрической точкой* (табл. 4.1). Многие переходные металлы и некоторые анионы, например фосфат, относятся к веществам, сильно адсорбируемым окислами (гл. 13). При адсорбции таких веществ баланс электрических зарядов на поверхности изменяется, и *точка нулевого заряда* (ТНЗ), т.е. рН, при котором поверхностный заряд равен нулю, будет отличаться от изоэлектрической точки, которая представляет собой ТНЗ при условии, что единственными реакциями, влияющими на заряд поверхности, является адсорбция или десорбция протонов.

Паркс [265] показал, что изоэлектрические точки алюмосиликатов могут быть четко предсказаны на основании числа групп SiOH и AlOH на их поверхности. Когда Al имеет октаэдрическую координацию, изоэлектрическая точка равна 9,2, когда же для него характерна тетраэдрическая координация, изоэлектрическая точка равна 6,8. Группы SiOH имеют изоэлектрическую точку 1,8. Таким образом, поверхность алюмосиликата с преобладанием групп SiOH будет иметь низкую, а с преобладанием групп AlOH — относительно высокую изоэлектрическую точку. Значение изоэлектрической точки состоит в том, что она определяет пределы рН, при которых поверхность обладает катионо- или анионообменными свойствами, а также пределы рН, при которых могут образовываться устойчивые коллоидные суспензии.

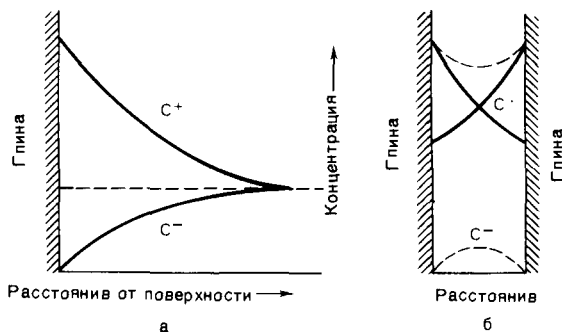
Двойной слой. Структура двойного слоя была предметом многочисленных исследований. Для описания распределения ионов в пределах двойного слоя имеется несколько математических моделей [336]. В общих чертах двойной слой состоит из ионов, более или менее удерживаемых твердой поверхностью (*неподвижный слой*, или *слой Штерна*), и диффузного слоя (*слой Гуи*), в котором ионы свободно перемещаются (рис. 4.11). В слое Гуи концентрация катионов, не сбалансированных анионами, экспоненциально снижается с удалением от границы неподвижного слоя. Ионы последнего удерживаются чисто электростатическими силами или благодаря образованию комплексов с группами на поверхности твердого тела (гл. 13).



Р и с. 4.11. Схема неподвижного слоя Штерна и диффузного слоя Гуи.

Устойчивость коллоидной суспензии зависит от толщины слоя Гуи, которая определяется потенциалом на внешней границе неподвижного слоя и до некоторой степени — ионной силой раствора. Когда две частицы сближаются, слои Гуи электростатически отталкиваются. Это удерживает частицы на расстоянии друг от друга и способствует устойчивости суспензии. При возрастании ионной силы слой Гуи сжимается, приближаясь к частице. Когда это происходит, электростатическое отталкивание, разъединяющее частицы, становится недостаточным, чтобы противостоять силам Ван-дер-Ваальса, притягивающим частицы друг к другу, и суспензия теряет свою устойчивость. Поэтому глинистые минералы обычно образуют устойчивые суспензии в пресной воде и флокулируют в более минерализованных растворах, таких, как морская вода. Хотя устойчивость коллоидной суспензии в определенной мере зависит от ионной силы, многовалентные катионы оказывают на флокуляцию непропорционально более сильное воздействие, чем одновалентные. По этой причине многовалентные катионы часто используют при водоподготовке, чтобы вызвать флокуляцию.

Мембранная фильтрация. Когда твердые частицы в системе глина — вода находятся в компактном состоянии, слои Гуи соседних частиц перекрывают



Р и с. 4.12. Концентрации катионов C^+ и анионов C^- в диффузном двойном слое отдельной частицы (а) и в поровом пространстве между соприкасающимися глинистыми частицами (б). Показано, как анионы исключаются из узких пор.

друг друга. Раствор в порах между соседними зернами будет состоять только из слоев Гуи, и, следовательно, анионы из пор будут почти вытеснены (рис. 4.12), в связи с чем этот эффект называют *вытеснением анионов*. Когда на раствор в системе глина – вода налагается градиент давления, молекулы воды могут двигаться через поры, но из-за вытеснения анионов ионы перемешаться не могут (эта теория обсуждалась в работе Хэншоу и Коплена [141]). Таким образом, глина ведет себя как полупроницаемая мембрана, пропускающая воду и задерживающая ионы. Но глины не являются безупречными полупроницаемыми мембранами; различные ионы они задерживают с разной степенью эффективности, что вызывает химическое фракционирование при прохождении воды через поры [202]. Предполагают, что мембранная фильтрация является главным процессом, определяющим состав воды, залегающей в глубоководных осадочных породах. Она эффективна только тогда, когда первичные осадки подверглись уплотнению, и не имеет большого значения в близповерхностных условиях (на глубине менее 1 км). Мембранная фильтрация могла бы проявляться и на меньших глубинах, где раствор очень разбавлен (озерные осадки) и, следовательно, слои Гуи распространяются далеко от частиц, но в природных условиях это не обнаружено. Относительно оценки влияния мембранной фильтрации на химический состав подземных вод в литературе существуют большие разногласия.

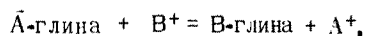
Обменная адсорбция. Все глинистые минералы обладают в определенной степени способностью к ионному обмену подобно цеолитам, коллоидным оксигидроокисям и природным органическим соединениям. В почвоведении и геологии емкость катионного обмена (ЕКО) часто измеряется (и, следовательно, определяется) поглощением иона аммония из 1-молярного раствора ацетата аммония при pH равном 7,0, хотя иногда вместо NH_4^+ используются другие катионы. Емкости катионного обмена некоторых веществ приведены в табл. 4.2. ЕКО глинистых минералов – не очень точная и надежная величина. Как обсуждалось в предыдущем разделе, она изменяется в зависимости от pH и

Таблица 4.2. Катионообменные емкости (мг · экв./100 г) глинистых минералов

Смектиты	8 — 150
Вермикулиты	120 — 200
Иллиты	10 — 40
Каолинит	1 — 10
Хлорит	< 10

природы ионов, занимающих обменные позиции. Например, речная глина из Рио-Амека в Мексике имела ЕКО 76 мг · экв./100 г. Когда та же глина была помещена на две недели в морскую воду, ее ЕКО составила лишь 66 мг экв./100г [295]. Это различие не свидетельствует о каком-либо существенном изменении глины; по-видимому, оно было обусловлено тем, что K^+ , поглощенный из морской воды в обмен на Ca^{2+} , медленно замешался ионом NH_4^+ . В общем случае следует ожидать, что катионы, располагающиеся в слое Гуи, обмениваются быстро, тогда как катионы в слое Штерна могут обмениваться быстрее или медленнее в зависимости от их связей с поверхностью частиц. Окислы и органические вещества, которые обычно образуют пленки на глинистых частицах [188], часто имеют высокие емкости катионного обмена, но к их конкретным значениям следует относиться с осторожностью, так как поверхностный заряд (и, следовательно, ЕКО) таких веществ сильно зависит от pH.

Ионообменное равновесие между двумя одновалентными (или двумя двухвалентными) катионами может быть представлено уравнением



$$\frac{a_{A\text{-глина}}}{a_{V\text{-глина}}} = K_{AV} \frac{a_{A^+}}{a_{V^+}}, \quad (4.1)$$

где $a_{A\text{-глина}}$ и $a_{V\text{-глина}}$ — активности А и В на обменных позициях, a_{A^+} и a_{V^+} — активности их в растворе, K_{AV} — константа ионообменного равновесия. Если уравнение (4.1) написать в мольных долях вместо активностей в твердой фазе и использовать концентрации вместо активностей в растворе, то получим

$$\frac{X_{A\text{-глина}}}{X_{V\text{-глина}}} = K'_{AV} \frac{m_{A^+}}{m_{V^+}}, \quad (4.2)$$

где K'_{AV} — коэффициент избирательности. Этот коэффициент не является константой, так как поправка при замене активностей на мольные доли изменяется в зависимости от отношения А к В на твердой поверхности. Некоторые авто-

ры [298] полагают, что обмен между Ca^{2+} и Mg^{2+} на поверхности описывается уравнением

$$\frac{X_{\text{Ca-глина}}}{X_{\text{Mg-глина}}} = K \left(\frac{a_{\text{Ca}^{2+}}}{a_{\text{Mg}^{2+}}} \right)^p,$$

где показатель степени p (связанный с неидеальным поведением твердой фазы ионообменника) составляет примерно 0,7–0,9.

Если A и B – единственные катионы в системе, то уравнение (4.2) может быть переписано в виде

$$\frac{m_{A\text{-глина}}}{T - m_{A\text{-глина}}} = K_{AB}' \frac{m_{A^+}}{M - m_{A^+}}, \quad (4.3)$$

где $m_{A\text{-глина}}$ – концентрация A , адсорбированного глиной (в мг·экв./кг), T – ЕКО глины (в мг·экв./кг) и M – суммарная концентрация катионов в растворе. Если концентрации A в растворе и на поверхности глины малы по сравнению с M и T соответственно, то уравнение (4.3) упрощается:

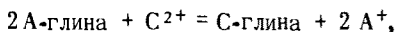
$$m_{A\text{-глина}} = K_{AB}' \frac{T}{M} \cdot m_{A^+}$$

или

$$m_{A\text{-глина}} = K_d \cdot m_{A^+}, \quad (4.4)$$

где K_d – коэффициент распределения A между твердой фазой и раствором. Таким образом, при небольших содержаниях иона его количество, адсорбированное на ионообменном веществе, прямо пропорционально концентрации иона в растворе. Коэффициент распределения необходимо знать при расчете миграции микрокомпонентов в водоносном горизонте. Следует отметить, что K_d является функцией концентрации других ионов в растворе M , поэтому коэффициент распределения, измеренный для конкретного иона на поверхности данной глины в данном растворе, нельзя использовать для расчетов в других растворах или на других глинах.

В случае обмена между одновалентным и двухвалентным катионами уравнение (4.1) принимает вид



$$\frac{a_{C\text{-глина}}}{a_{A\text{-глина}}^2} = K_{AC} \frac{a_{C^{2+}}}{a_{A^+}^2}, \quad (4.5)$$

где $a_{C\text{-глина}}$ – активность C на поверхности твердой фазы, K_{AC} – константа равновесия. Если вместо активностей на твердой поверхности подставить эквивалентные доли ионов, а вместо активностей в растворе – концентрации,

уравнение (4.2) перейдет в уравнение

$$\left(\frac{X_C}{X_A^2} \right)_{\text{глина}} = K'_{AC} \frac{m_{C^{2+}}}{m_{A^+}^2}, \quad (4.6)$$

где K'_{AC} не является истинной константой, так как коэффициенты активностей адсорбированных ионов зависят от состава.

Появление квадратного члена в уравнении (4.6) имеет ряд важных последствий. Рассмотрим систему, в которой $K'_{AC} = 1$, $m_{C^{2+}} = 1$ и $m_{A^+} = 1$. Решение уравнения (4.6) при условии, что $X_A + X_C = 1$, приводит к $X_A = 0,62$ и $X_C = 0,38$. Отношение концентрации C на твердой поверхности к концентрации A (в мг-экв) равно 0,62. Предположим теперь, что раствор разбавлен в 1000 раз. Каким будет отношение C к A на поверхности глины, если их отношение в растворе не изменилось?

При постоянной ЕКО

$$X_C = 1 - X_A.$$

Подставляя это выражение и численные значения в уравнение (4.6), получаем

$$\frac{1 - X_A}{X_A^2} = 1 \cdot \frac{10^{-3}}{10^{-6}} = 10^3,$$

$$10^3 X_A^2 + X_A - 1 = 0, \quad X_A = 0,03 \text{ и } X_C = 0,97.$$

Вместо $X_C/X_A = 0,62$ получена величина отношения, равная 31. Двухвалентный катион почти полностью вытеснил одновалентный с обменных позиций. Описанный эффект обменного замещения играет важную роль в природе. В пресных (разбавленных) водах преобладающим, способным к обмену катионом является кальций (двухвалентный ион), тогда как в океане (соленых водах) таким катионом является натрий (одновалентный ион) (табл. 4.3). Этот эффект

Т а б л и ц а 4.3. Эквивалентные доли обменных катионов (без H^+) осадка Амазонки и того же осадка в равновесии с морской водой^{а)} [298]

	X_{Na^+}	$X_{Ca^{2+}}$	$X_{Mg^{2+}}$	X_{K^+}
Осадок Амазонки	0,004	0,80	0,17	0,014
Тот же осадок в равновесии с морской водой	0,38	0,16	0,38	0,08

^{а)} Так как окислы и края глинистых частиц могут получать и отдавать протоны при изменениях рН, создается проблема в определении обменного H^+ . Если последний принять равным нулю в глинах, находящихся в равновесии с морской водой, то речная глина должна содержать эквивалентную фракцию H^+ , равную 0,17.

создал также ряд проблем при определении обменных катионов в глинах морских осадков. Если осадок промывается дистиллированной водой для удаления содержащейся в нем морской воды, то происходящее при этом разбавление приведет к замещению одновалентных катионов глины двухвалентными катионами раствора [297].

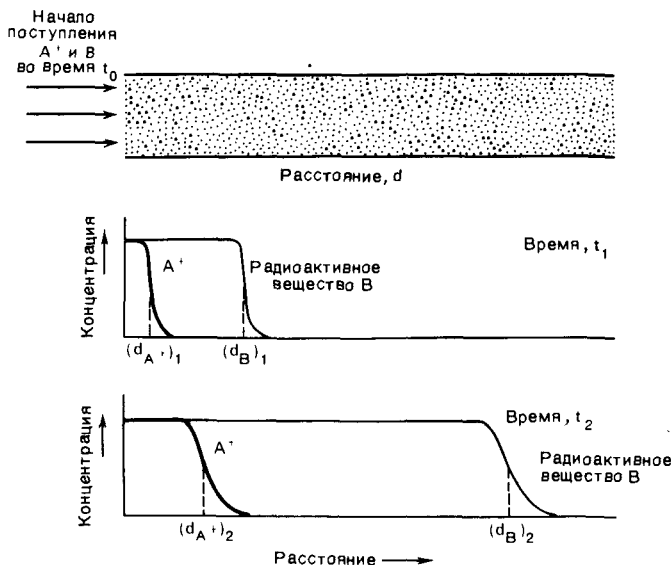
Ионообменные реакции играют важную роль в контроле химического состава воды всегда, когда она находится в контакте с осадками. Например, в пласте с емкостью катионного обмена 5 мг экв./100 г и пористостью 20% (типичные значения) емкость поглощения твердых фаз равна примерно 500 мг·экв. на литр подземной воды. Это значительно больше, чем концентрации катионов в маломинерализованных подземных водах, поэтому способные к обмену ионы оказывают сильное буферное воздействие на состав подземных вод.

ЗАМЕДЛЕНИЕ ДВИЖЕНИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ КАТИОНОВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

Когда катионы попадают в приповерхностные условия вследствие, например, подземного захоронения сточных вод, выщелачивания отходов на поверхности земли или подземного выщелачивания руд, на их последующую миграцию большое влияние оказывают катионообменные процессы. Рассмотрим, что произойдет, если подземная вода, содержащая катион A^+ и идеальное (неадсорбирующееся) вещество В, проходит через слой осадка, показанный на рис. 4.13. Идеальное вещество будет просто переноситься движущейся водой, и распределение его концентрации за время t будет таким, как показано на рис. 4.13. График представляет собой изогнутую линию, что связано с дисперсией (гл. 2); в отсутствие последней он представлял бы собой вертикальную линию. В связи с тем, что катион A^+ адсорбируется твердой фазой, он мигрирует с меньшей скоростью, чем вещество В. Если ионообменная реакция протекает быстро и обратимо и концентрация A^+ мала по сравнению с общей концентрацией катионов в растворе, то скорость продвижения "фронта" катиона A^+ определяется уравнением

$$V_{A^+} = \frac{v}{1 + (\rho/\phi) K_d}, \quad (4.7)$$

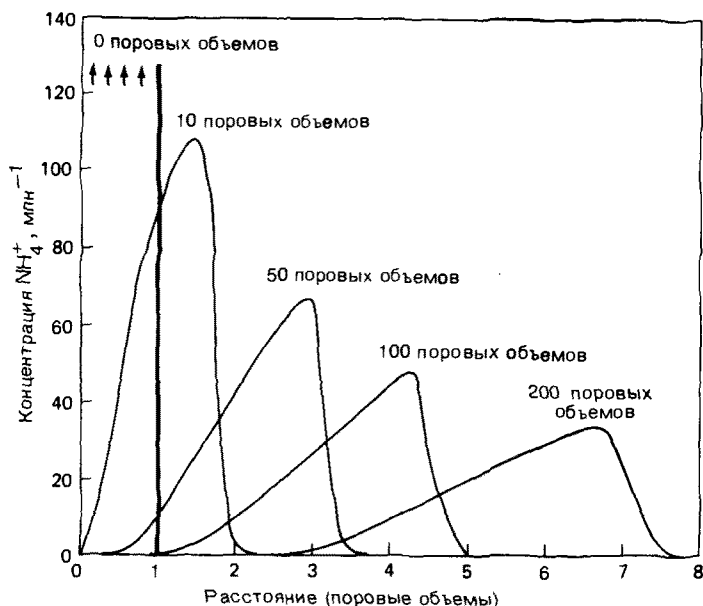
где V_{A^+} — скорость перемещения средней точки (половины высоты) на графике концентрации катиона A^+ , v — скорость движения воды, ρ — объемная плотность осадка, ϕ — пористость осадка и K_d — коэффициент распределения. Выражение в знаменателе уравнения (4.7) называется *фактором замедления*. Он служит для приближенной оценки скорости миграции загрязняющего компонента. Уравнение (4.7) справедливо только в том случае, если адсорбционное поведение катиона A^+ может быть описано коэффициентом распределения, т.е. если коэффициент активности адсорбированного катиона A^+ не зависит от количества последнего в изучаемых пределах концентраций. Миграция ^{90}Sr и ^{137}Cs в неглубоком песчаном водоносном горизонте от участ-



Р и с. 4.13. Зависимость относительной (по сравнению с первоначальной) концентрации адсорбируемого вещества A^+ и неадсорбируемого вещества B от расстояния, пройденного ими в осадке. В идеальном случае $(d_B)_1 / (d_{A^+})_1 = (d_B)_2 / (d_{A^+})_2 = \text{Фактор замедления}$.

ка экспериментального складирования радиоактивных веществ [183] вниз по течению является хорошим примером замедления. Эти два радиоизотопа образуют самостоятельные ореолы, продвигающиеся в водоносном горизонте с различной скоростью. Скорость ореола ^{90}Sr составляет 3%, а ^{137}Cs — около 0,3% скорости подземной воды. Измеренная пористость равна 0,38, плотность осадка — 1,7 г/см³, а коэффициенты распределения для Sr и Cs , измеренные в лаборатории с использованием материала водоносного горизонта и местной подземной воды, близки соответственно к 10 и 100. Подставив эти значения в уравнение (4.7), получим факторы замедления, равные примерно 45 для ^{90}Sr и 450 для ^{137}Cs . Предсказанные факторы замедления в пределах точности исходных данных соответствуют наблюдаемым факторам (33 и 330). Главная причина расхождения обусловлена, по-видимому, гетерогенностью водоносного горизонта.

Значение ρ/ϕ для водоносных горизонтов обычно лежит в пределах от 5 до 20, поэтому замедление будет иметь большое влияние на перенос растворенных веществ, если K_d не слишком мало. Например, величина K_d для NH_4^+ , полученная при измерении в водоносных горизонтах, сложенных песчаниками, изменяется в пределах от 2 до 10 (неопубликованные данные Дривера и Мак-Ки). Фактор замедления для NH_4^+ в указанных горизонтах должен быть между 16 и 80. Это означает, что NH_4^+ в данных условиях мигри-



Р и с. 4.14. Зависимость концентрации растворенного аммиака в водоносном горизонте от объема прошедшей через него воды. Один поровый объем — это объем воды в порах блока осадка, первоначально насыщенного ионом NH_4^+ ; в однородном одноразмерном водоносном горизонте расстояние в один поровый объем равно ширине указанного блока осадка. Отметим, что после прохождения через осадок 200 поровых объемов воды NH_4^+ мигрировал лишь на расстояние, равное примерно 7 поровым объемам. Величины, использованные в расчетах, характерны для водоносных горизонтов песчаников Вайоминга: $\text{ЕКО} = 2,55 \text{ мг-экв./100 г.}$, пористость 0,28, плотность зерен 2,6, константа объема 2,43, концентрация катионов в подземной воде 7,4 мг-экв./кг, первоначальная концентрация NH_4^+ в насыщенном поровом объеме 1000 млн г/л .

ровал бы значительно медленнее, чем подземная вода. Значение K_d для некоторых тяжелых металлов в типичных осадках превышают 100, что свидетельствует о явно выраженной неподвижности этих металлов.

В качестве следующего примера предположим, что все обменные позиции в блоке осадка полностью насыщаются NH_4^+ , а затем через осадок движется подземная вода. Каким будет распределение растворенного NH_4^+ в водоносном горизонте в зависимости от количества прошедшей воды?

Если задачу рассматривать как одномерную и игнорировать дисперсию, то ее легко решить на основе уравнения (4.3). В некоторых системах подземных вод адсорбция NH_4^+ достаточно хорошо описывается уравнением [90]

$$\frac{(m_{\text{NH}_4^+})_{\text{глина}}}{T - (m_{\text{NH}_4^+})_{\text{глина}}} = K \cdot \frac{m_{\text{NH}_4^+}}{M - m_{\text{NH}_4^+}}, \quad (4.8)$$

где $(m_{\text{NH}_4^+})_{\text{глина}}$ — концентрация адсорбированных ионов NH_4^+ (в мг экв./кг), T — ЕКО осадка (в мг.экв./кг), M — суммарная концентрация катионов в воде (в мг.экв./кг); и K — константа, которую необходимо определять для каждой системы осадок — вода. По уравнению (4.8) и уравнению сохранения массы можно рассчитать эффект перемещения следующих друг за другом объемов воды через осадок. Результаты такого расчета показаны на рис. 4.14. Ион NH_4^+ мигрирует значительно медленнее, чем подземная вода, максимальная концентрация его снижается, а распределение NH_4^+ становится все более диффузионным. Если в расчете учесть влияние дисперсии, то перечисленные эффекты будут еще более отчетливыми.

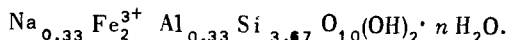
Некоторые замечания к захоронению сточных вод. На поведение катионов или нейтральных веществ, адсорбированных глинистыми минералами или окислами железа и марганца, сильно влияет рассмотренное выше замедление. Попадая в осадок, они сразу же адсорбируются вблизи места сброса и очень медленно мигрируют вместе с движущимися подземными водами. Миграция, обусловленная молекулярной диффузией, происходит обычно значительно медленнее, чем миграция с движущейся водой. Таким образом, если подобные вещества сбрасываются в породы с высокой обменной емкостью и низкой проницаемостью (например, нетрещиноватые глины), то маловероятно, что они смогут далеко мигрировать от места сброса.

При оценке адсорбционных свойств пород применительно к захоронению сточных вод важно осознать, что адсорбция — поверхностное явление. Если вода движется по открытым трещинам, а не по мелким порам пород, то площадь поверхности, эффективная обменная емкость и, следовательно, эффективный K_d (из уравнений (4.3) и (4.4)) могут быть ничтожно малы. В этом случае замедление имеет значительно меньший эффект, чем следовало ожидать на основании адсорбционных свойств раздробленной или измельченной породы. Измельчение рыхлых песчаников, по-видимому, не влияет существенно на их обменную способность [90], но измерение адсорбционных свойств раздробленных углей (неопубликованные материалы Дривера и Мерфи), сланцев и изверженных пород не дает реальной оценки ожидаемого замедления загрязняющих веществ, сброшенных в эти среды.

Еще одна трудность состоит в том, что лишь небольшое количество "проблемных" отходов содержит только катионы или сильно адсорбируемые вещества. Отходы реакторов содержат радиоактивные изотопы в виде анионов, которые, по существу, не адсорбируются. В стоках химических предприятий обычно присутствует некоторое количество непоглощаемых веществ, а также лигандов, которые могут образовывать с катионами раствора комплексные соединения, сильно снижающие адсорбцию катионов. Еще одним следствием адсорбции и замедления является то, что водоносный горизонт, загрязненный адсорбированными веществами, очень трудно очистить и удалить из него загрязнители.

Контрольные вопросы

1. Минерал нонтронит имеет идеализированную формулу



К какой из групп минералов со структурой 2:1 он принадлежит? Является ли он ди- или триоктаэдрическим?

2. Изобразите структуру хлорита. Какие связи нужно преобразовать и какие атомы заменить, чтобы из нормальной структуры хлорита получить структуру 7А-хлорита?

3. Если иллит состоит на 80% из слоев идеального мусковита и на 20% из слоев идеального монтмориллонита, то какими должны быть его химический состав и емкость катионного обмена?

4. Каким должен быть уровень емкости катионного обмена осадка, содержащего 60% монтмориллонита, 20% каолинита и 20% иллита?

5. В сторону более высоких или более низких значений pH должна сместить точку нулевого заряда окиси алюминия адсорбция на ней фосфат-иона?

6. 10 г насыщенного натрием смектита с емкостью катионного обмена, равной 100 мг-экв./100 г, смешаны с 1 л воды, содержащей по $10 \text{ мл}^{-1} \text{Na}^+$ и K^+ (других катионов нет). Если

$$\left(\frac{X_{\text{K}^+}}{X_{\text{Na}^+}} \right)_{\text{глина}} = 2 \frac{m_{\text{K}^+}}{m_{\text{Na}^+}},$$

то какими будут конечные концентрации Na^+ и K^+ в растворе?

7. Коэффициент распределения металла M между подземными водами и осадком равен 10 (т.е. концентрация на твердой фазе в 10 раз выше концентрации в растворе). Если растворенный M вводится в водоносный горизонт, в котором плотность зерен равна 2,6, пористость — 25% и скорость воды — 30 м/год, то в течение какого времени M мигрирует на 100 м?

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Grim R.E., 1968. Clay Mineralogy, 2nd ed. McGraw-Hill, New York, 596 pp.

Учебник по структурам и свойствам глинистых минералов.

Van Olphen H., 1963. An Introduction to Clay Colloid Chemistry. Wiley-Interscience, New York, 301 pp.

Anderson M. and Rubin, eds., 1981. Adsorption of Inorganics at the Solid-Liquid Interface. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Mich.

Серия современных статей по вопросам адсорбции.

Stumm W. and J.J. Morgan, 1981. Aquatic Chemistry, 2nd ed. Wiley-Interscience, New York, Chap. 10

Freeze R.A. and J.A. Cherry, 1979. *Groundwater*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., Chap. 9.

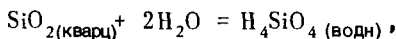
Всестороннее обсуждение вопросов загрязнения подземных вод, включающее времена замедления.

Соотношения устойчивости и минеральные равновесия

Соотношения взаимной устойчивости минералов могут быть представлены различными способами. Наиболее приемлемые подходы к пониманию природных водных систем можно представить в виде следующих вопросов: 1. Является ли раствор А пересыщенным, ненасыщенным или равновесным относительно минерала В? 2. Какой из минералов (В или С) более устойчив в контакте с раствором А? 3. Находится ли раствор А в равновесии с минералом В, если сделаны некоторые предположения о третьем компоненте, содержание которого не было определено?

РАВНОВЕСНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ (КОНГРУЭНТНОЕ РАСТВОРЕНИЕ)

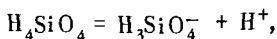
Простейшим примером установления равновесия между минералом и раствором является растворение кварца. При рН, равном 9, оно может быть представлено уравнением



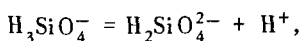
$$K_{\text{равн}} = a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ при } 25^\circ\text{C} \text{ (предполагается, что } a_{\text{H}_2\text{O}} = 1).$$

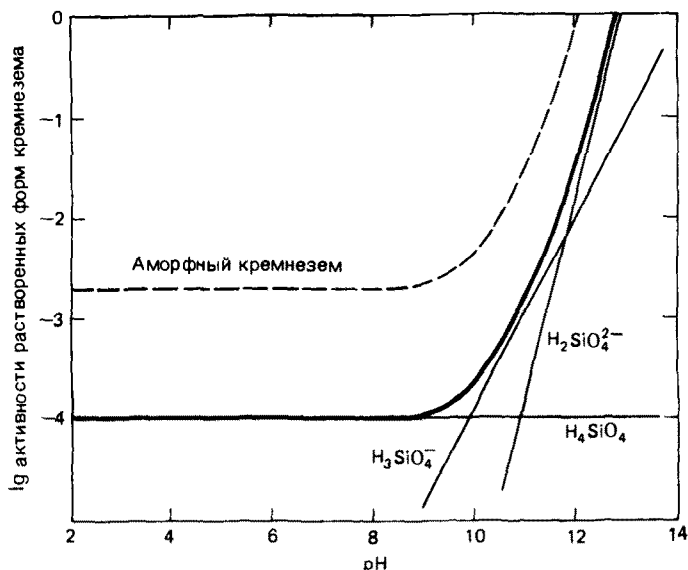
Любой раствор (при 25°C), в котором $a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} = 1 \cdot 10^{-4}$ г·моль/кг, будет находиться в равновесии с кварцем. Растворы с более высокими значениями $a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$ будут пересыщенными, а с более низкими — ненасыщенными. Аналогичные соотношения справедливы и для аморфного кремнезема, константа растворимости которого равна $2 \cdot 10^{-3}$ при 25°C .

При высоких значениях рН равновесие растворимости несколько усложняется. Соединение H_4SiO_4 , как и H_2CO_3 , является кислотой, которая при высоких значениях рН диссоциирует на H_3SiO_4^- и $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$. Соответствующие константы равновесия представлены уравнениями



$$K_1 = \frac{a_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}} = 10^{-9,9} \text{ при } 25^\circ\text{C};$$





Р и с. 5.1. Активности растворенных форм кремнезема в равновесии с кварцем при 25°C. Жирная линия соответствует сумме активностей отдельных форм, пунктирная — суммарной концентрации, находящейся в равновесии с аморфным кремнеземом.

$$K_2 = \frac{a_{\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-}} = 10^{-11,7} \text{ при } 25^\circ\text{C}.$$

Суммарная концентрация растворенного кремнезема (m_{SiO_2})_{сум} равна сумме его ионизированных и неионизированных форм:

$$(m_{\text{SiO}_2})_{\text{сум}} = m_{\text{H}_4\text{SiO}_4} + m_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-} + m_{\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}}.$$

Если пренебречь коэффициентами активности, то

$$(m_{\text{SiO}_2})_{\text{сум}} = m_{\text{H}_4\text{SiO}_4} \left(1 + \frac{K_1}{a_{\text{H}^+}} + \frac{K_1 \cdot K_2}{a_{\text{H}^+}^2} \right).$$

Таким образом, суммарная концентрация растворенного кремнезема в равновесии с кварцем или аморфным кремнеземом резко возрастает при высоких значениях pH (рис. 5.1). Приведенное выше уравнение аналогично уравнению из гл. 3

$$\Sigma_{\text{CO}_2} = m_{\text{H}_2\text{CO}_3} \left(1 + \frac{K_1}{a_{\text{H}^+}} + \frac{K_1 \cdot K_2}{a_{\text{H}^+}^2} \right),$$

где величины K относятся к карбонатной системе.

Следует иметь в виду, что хотя суммарная концентрация растворенного кремнезема в щелочных водах может быть высокой, это не означает, что в них должна быть высокой и активность H_4SiO_4 , подобно тому как повышенная концентрация гидрокарбоната или карбоната в воде не означает высокого значения P_{CO_2} . При высоких значениях pH в растворе могут присутствовать также полимерные силикатные ионы (т.е. ионы, содержащие несколько атомов кремния), но их присутствие не изменяет заметным образом соотношения растворимости.

Поведение в растворе такого минерала, как брусит $\text{Mg}(\text{OH})_2$, может быть представлено произведением растворимости

$$\text{Mg}(\text{OH})_2 = \text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^-, \quad (5.1)$$

$$K_{\text{ПР}} = a_{\text{Mg}^{2+}} \cdot a_{\text{OH}^-}^2.$$

Поскольку pH (a_{H^+}) является более удобной переменной, чем a_{OH^-} , уравнение (5.1) может быть записано в ином виде:

$$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}, \quad (5.2)$$

$$K_{\text{брус}} = \frac{a_{\text{Mg}^{2+}}}{a_{\text{H}^+}^2}$$

($K_{\text{брус}} = K_{\text{ПР}}/K_{\text{H}_2\text{O}}^2$, где $K_{\text{H}_2\text{O}}$ — константа диссоциации воды).

Растворимость силикатов магния. Растворимость различных силикатов магния можно представить в виде более сложных произведений растворимости:

$$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 6\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O} = 3\text{Mg}^{2+} + 4\text{H}_4\text{SiO}_4, \\ \text{тапльк} \\ K_{\text{тапльк}} = \frac{a_{\text{Mg}^{2+}}^3 \cdot a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}^4}{a_{\text{H}^+}^6} \quad (5.3)$$

или

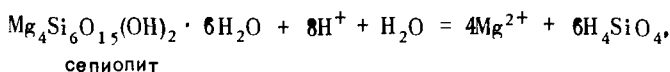
$$\lg K_{\text{тапльк}} = 3 \lg \left(\frac{a_{\text{Mg}^{2+}}}{a_{\text{H}^+}^2} \right) + 4 \lg a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}.$$

Аналогично для серпентина:

$$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 6\text{H}^+ = 3\text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}, \\ \text{серпентин} \\ K_{\text{серп}} = \frac{a_{\text{Mg}^{2+}}^3 \cdot a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}^2}{a_{\text{H}^+}^6} \quad (5.4)$$

$$\lg K_{\text{сеп}} = 3 \lg \left(\frac{a_{\text{Mg}^{2+}}}{a_{\text{H}^+}^2} \right) + 21 \lg a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$$

и для сепиолита

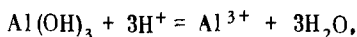


$$K_{\text{сеп}} = \frac{a_{\text{Mg}^{2+}}^4 \cdot a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}^6}{a_{\text{H}^+}^8}, \quad (5.5)$$

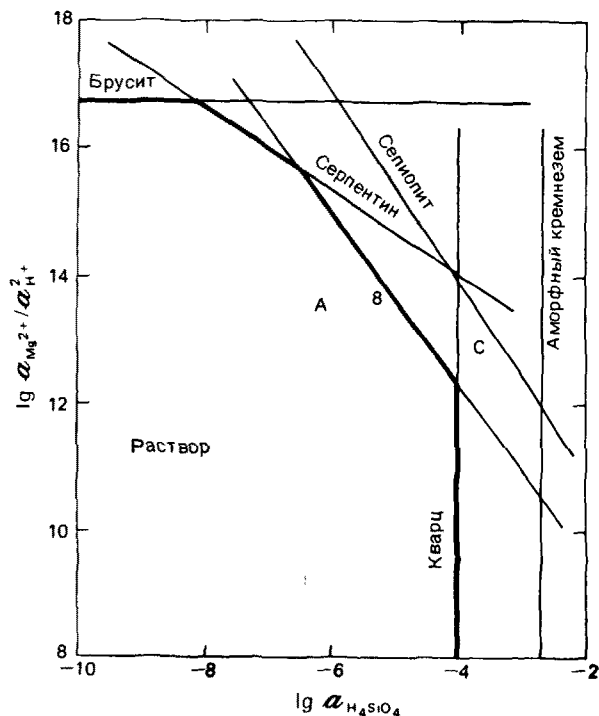
$$\lg K_{\text{сеп}} = 4 \lg \left(\frac{a_{\text{Mg}^{2+}}}{a_{\text{H}^+}^2} \right) + 6 \lg a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}.$$

Соотношения растворимости, приведенные в уравнениях (5.2) – (5.5), могут быть изображены в виде прямых линий на графике с координатами $\lg(a_{\text{Mg}^{2+}}/a_{\text{H}^+}^2)$ и $\lg a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$ (рис. 5.2). Наклоны линий определяются стехиометрией реакции растворения (т.е. отношением Mg/Si в минерале), а точки пересечения – величинами K , которые могут быть вычислены из свободных энергий образования минералов. В равновесии с соответствующей твердой фазой находится только вода, состав которой попадает на линию этой фазы. Таким образом, вода, состав которой представлен точкой А (рис. 5.2), является ненасыщенной относительно всех рассматриваемых минералов. В точке В вода равновесна с тальком, но не насыщена по отношению к серпентину, сепиолиту, кварцу и аморфному кремнезему. В точке С вода пересыщена по отношению к тальку и кварцу, но не насыщена по отношению к сепиолиту, аморфному кремнезему и серпентину. Заметим, что любой состав воды за пределами жирной линии, ограничивающей поле раствора, не может рассматриваться как равновесный, так как вода пересыщена по отношению к одной или нескольким твердым фазам. Отметим также, что сепиолит всегда должен быть метастабильным в контакте с водой при 25°C, так как растворы, равновесные с сепиолитом, всегда пересыщены по отношению к одной из других твердых фаз.

Растворимость гиббсита. Растворимость гиббсита $\text{Al}(\text{OH})_3$ осложняется тем, что растворенный алюминий может существовать в различных формах, из которых наиболее важными являются Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ и $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Каждое из этих веществ преобладает в определенных пределах pH, поэтому растворимость гиббсита не является простой функцией pH. При низких значениях pH преобладает Al^{3+} , и уравнение растворимости имеет вид

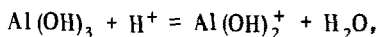


$$K_a = \frac{a_{\text{Al}^{3+}}}{a_{\text{H}^+}^3}.$$



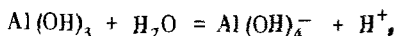
Р и с. 5.2. Соотношения растворимости в системе $\text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C . Свободные энергии талька и серпентина даны по Брикеру и др. [49], свободная энергия сепиолита — по Крайсту и др. [63]. Объяснение символов А, В и С приведено в тексте.

При рН около 5–6 преобладает $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, и уравнение растворимости имеет вид



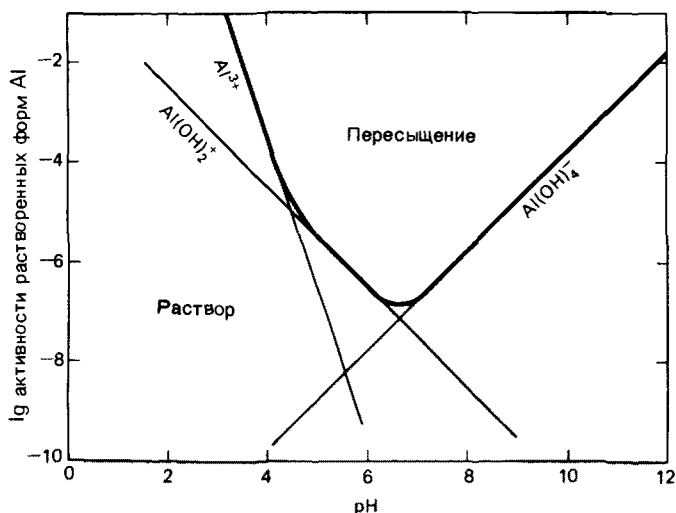
$$K_b = \frac{a_{\text{Al}(\text{OH})_2^+}}{a_{\text{H}^+}}.$$

При рН выше 7 преобладает $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, и уравнение растворимости будет следующим:



$$K_c = a_{\text{Al}(\text{OH})_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}.$$

Суммарная активность растворенного алюминия (a_{Al})_{сум} равна сумме активностей трех растворенных форм, а именно



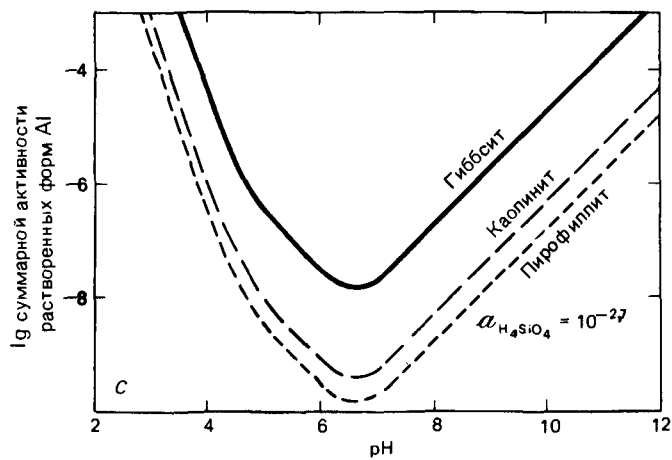
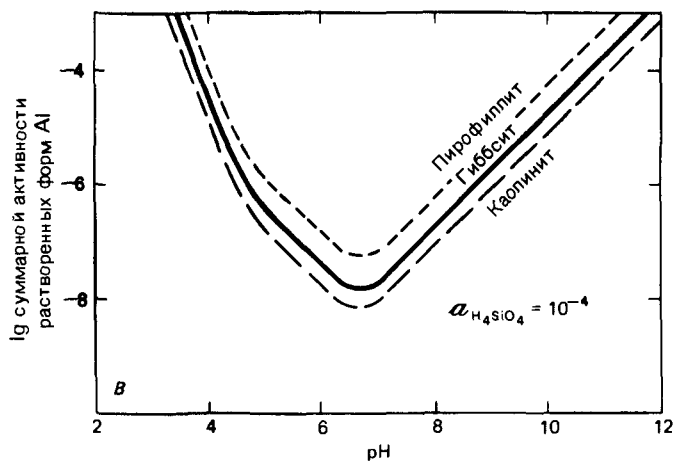
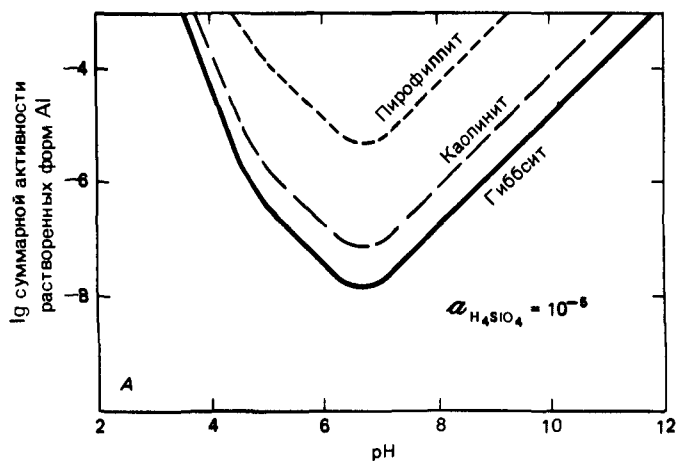
Р и с. 5.3. Активности растворенных форм алюминия в равновесии с гиббситом $\text{Al}(\text{OH})_3$ при 25°C . Жирная линия соответствует сумме активностей отдельных форм по Рисману и др. [282].

$$\begin{aligned}
 (a_{\text{Al}})_{\text{сум}} &= a_{\text{Al}^{3+}} + a_{\text{Al}(\text{OH})_2^+} + a_{\text{Al}(\text{OH})_4^-} = \\
 &= K_a \cdot a_{\text{H}^+}^3 + K_b \cdot a_{\text{H}^+} + \frac{K_c}{a_{\text{H}^+}}.
 \end{aligned}$$

Активности этих трех форм в условиях равновесия с гиббситом характеризуются диаграммой, приведенной на рис. 5.3. Отметим, что равновесная активность (и, следовательно, концентрация) алюминия очень мала, за исключением случаев низких и высоких значений pH. Существуют также комплексы $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$ и $\text{Al}(\text{OH})_3^0$, но при любых pH их концентрации не достигают значений, которые могли бы заметно влиять на растворимость гиббсита.

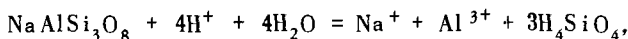
Растворимость алюмосиликатов. Поведение алюминия не позволяет представить растворимость алюмосиликатов в такой же простой форме, как силикатов магния. Здесь необходимо построить трехмерную диаграмму или нанести изолинии растворимости на двухмерную диаграмму (рис. 5.4). Характерно, что присутствие кремнезема с активностью выше 10^{-4} снижает

Р и с. 5.4. Активности растворенных форм алюминия в равновесии с гиббситом, каолинитом и пиррофиллитом при различных активностях H_4SiO_4 .



активности равновесных форм Al в растворе при всех значениях pH. Равным образом от активности кремнезема зависят относительные положения линий растворимости гиббсита, каолинита и пиррофиллита, что объясняется ниже.

Для более сложных минералов, например альбита $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, всегда можно вычислить произведение растворимости



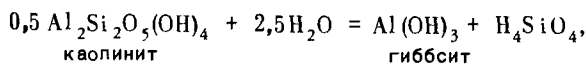
$$K_{\text{пр}} = \frac{a_{\text{Na}^+} \cdot a_{\text{Al}^{3+}} \cdot a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}^3}{a_{\text{H}^+}^4}.$$

Однако нет простого способа показать подобные равновесные соотношения графически.

Еще одна трудность изучения большинства алюмосиликатов состоит в том, что суммарная концентрация растворенного алюминия в условиях равновесия часто крайне низка. Для типичных пресных вод концентрации растворенного алюминия в равновесии с каолинитом или смектитом составляют 0,1 – 1 мкг/л. При таких уровнях концентраций результаты аналитического определения алюминия не точны, что вносит большие неопределенности в расчеты растворимости.

ИНКОНГРУЭНТНОЕ РАСТВОРЕНИЕ И ДИАГРАММЫ УСТОЙЧИВОСТИ

В связи с тем, что концентрация растворенного алюминия обычно очень низка, существует альтернативный подход для описания реакций между минералами. Он состоит в допущении, что алюминий целиком остается в твердых фазах. Допущение равнозначно тому, чтобы считать Al_2O_3 инертным компонентом в смысле Томпсона [321] или принять, что его химический потенциал контролируется реакциями в системе минерал – вода. Такой подход уменьшает число переменных и дает возможность изобразить соотношения устойчивости для некоторых четырехкомпонентных систем с помощью двухмерных диаграмм. При использовании этого метода мы не можем больше оперировать осаждением – растворением одного минерала, а должны рассматривать реакции между двумя минералами. Например,

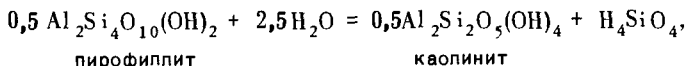


$$K_{\text{каоп. - гиб}} = a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}.$$

При активностях H_4SiO_4 выше определенного значения (примерно 10^{-4} при 25°C) каолинит более устойчив, чем гиббсит, а при активностях ниже этого значения устойчивее гиббсит. Однако невозможно сказать, находят-

ся ли данный раствор в равновесии с каолинитом или гиббситом, если концентрация растворенного алюминия неизвестна.

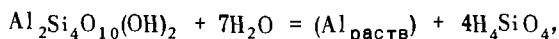
Аналогичное уравнение может быть написано для реакции пирофиллит – каолинит



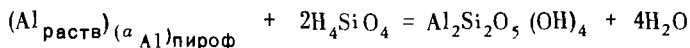
$$K_{\text{пироф.-каоол}} = a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} = 10^{-3,2} \quad (25^\circ\text{C}).$$

Поучительно сравнение результатов этого подхода с рис. 5.4. При активности кремнезема в растворе ниже той, которая соответствует $K_{\text{пирогф.} - \text{каоп}}$, концентрация алюминия в равновесии с каолинитом ниже, чем в равновесии с пиррофиллитом. Если активность кремнезема выше $K_{\text{пирогф.} - \text{каоп}}$, то наблюдается обратная картина. Когда активность кремнезема равна $K_{\text{пирогф.} - \text{каоп}}$, концентрация алюминия, равновесного с обеими твердыми фазами, одинакова. Такие же соотношения выдерживаются для пары каолинит – гиббсит при активности кремнезема, равной $K_{\text{каоп.} - \text{гипс}}$.

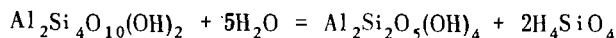
В общем случае при любой активной кремнезема наиболее устойчивым алюмосиликатом будет тот, который находится в равновесии с наиболее низкой концентрацией алюминия. Это можно, например, видеть на рис. 5.4, А для пары пиррофиллит – каолинит. Растворение пиррофиллита можно описать уравнением:



где $(A1)_{\text{раств}}$ — сумма всех форм $A1$ в растворе. Использование частных реакций, включающих каждую из форм алюминия в растворе и протоны, ведет к идентичному заключению. При $a_{H_4SiO_4} = 10^{-5}$ (см. рис. 5.4, А) активность растворенных форм $A1$ в равновесии с пирофиллитом (a_{A1})_{пироф} при любом pH выше, чем в равновесии с каолинитом, и, следовательно, реакция



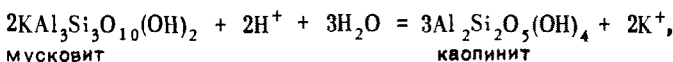
должна характеризоваться отрицательной свободной энергией. Таким образом (если исключить формы (A1_{раств})), конечная реакция



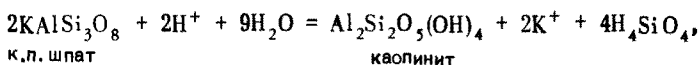
должна иметь отрицательную свободную энергию и в принципе может протекать самопроизвольно. Такое же логическое построение применимо к любой паре минералов, показанной на рис. 5.4, А, В, или С. Раствор с данной активностью кремнезема может быть в равновесии с любым алюмосилика-

том при соответствующей активности растворенного алюминия. Равновесие будет метастабильным, если алюмосиликат не является наиболее устойчивым при этой активности кремнезема.

Аналогичный подход можно использовать для минералов, которые помимо алюминия и кремния содержат другие катионы. Рассмотрим, например, реакции между парами минералов в системе $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$:

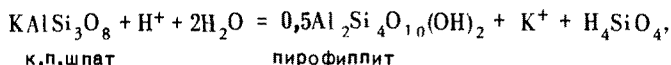


$$K_{\text{равн}} = \frac{a_{K^+}^2}{a_{H^+}^2}, \quad K_{\text{мус.} - \text{каоп}} = \frac{a_{K^+}}{a_{H^+}}; \quad (5.6)$$

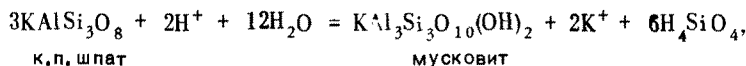


$$K_{\text{равн}} = \frac{a_{K^+}^2 \cdot a_{H_4SiO_4}^4}{a_{H^+}^2}$$

$$K_{\text{к.п.шпат} - \text{каоп}} = \frac{a_{K^+}}{a_{H^+}} \cdot a_{H_4SiO_4}^2; \quad (5.7)$$

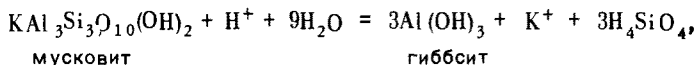


$$K_{\text{к.п.шпат} - \text{пироф}} = \frac{a_{K^+}}{a_{H^+}} \cdot a_{H_4SiO_4}; \quad (5.8)$$

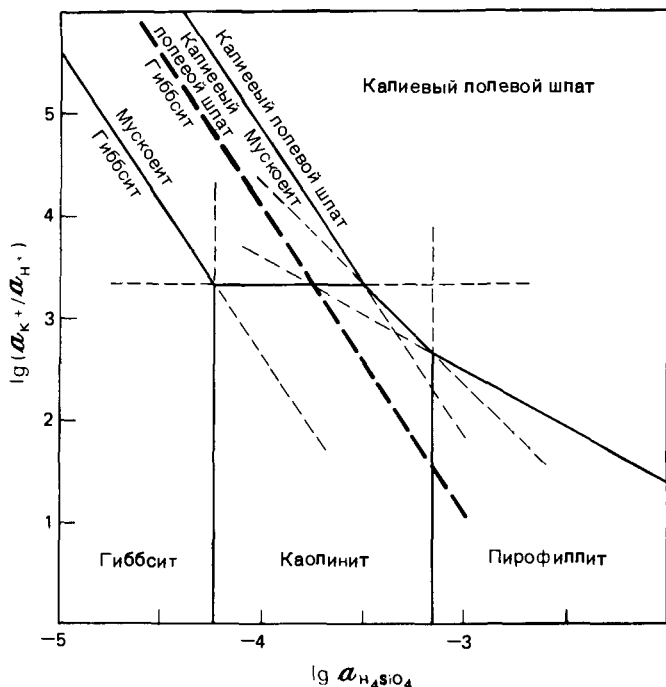


$$K_{\text{равн}} = \frac{a_{K^+}^2 \cdot a_{H_4SiO_4}^6}{a_{H^+}^2},$$

$$K_{\text{к.п.шпат} - \text{мус}} = \frac{a_{K^+}}{a_{H^+}} \cdot a_{H_4SiO_4}^3; \quad (5.9)$$



$$K_{\text{мус.} - \text{гип}} = \frac{a_{K^+}}{a_{H^+}} \cdot a_{H_4SiO_4}^3. \quad (5.10)$$



Р и с. 5.6. Соотношения устойчивости некоторых минералов в системе $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ при $25^\circ C$, показывающие метастабильную границу калиевого полевого шпата и гиббсита и метастабильные расширения границ устойчивости.

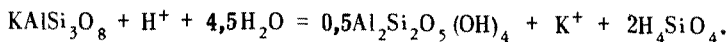
стойчив, то любая граница, включающая этот минерал, не может быть стабильной. Аналогично гиббсит неустойчив непосредственно слева от пунктирной линии, поэтому любая граница, включающая гиббсит, здесь должна быть метастабильной. Подобные рассуждения применимы к другим возможным границам рассматриваемой системы, а также при различном продолжении граничных линий, показанных на рис. 5.5.

Значение линий и полей на рис. 5.5 и 5.2 различно. На рис. 5.5 область каолинита соответствует составам раствора, для которых каолинит является наиболее стабильным из всех минералов, рассмотренных при построении этой диаграммы. Вполне вероятно, что существует минерал (возможно, калиевый бейделлит), который будет более устойчив, чем каолинит, на части каолинового поля. Кроме того, на рис. 5.5 показаны только минералы системы $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$. Если раствор, соответствующий на рис. 5.5 полю каолинита, содержит, например, натрий, то каолинит может оказаться неустойчивым по отношению к некоторым минералам, содержащим натрий. К системе можно добавить еще один компонент (например, Na_2O) и построить трех-

мерную диаграмму или несколько ее двухмерных сечений, соответствующих определенной активности одного из компонентов (рис. 5.7). Для большего числа компонентов графические построения становятся весьма сложными.

Линии кварца и аморфного кремнезема на рис. 5.5 имеют иной смысл, чем другие линии диаграммы. Это линии растворимости, подобные линиям на рис. 5.2. В равновесии с кварцем находятся только растворы, состав которых попадает на линию кварца. Растворы справа от этой линии пересыщены по отношению к кварцу, слева — не насыщены. Теоретически все растворы, находящиеся на диаграмме правее линии кварца, является метастабильными, но практически при низких температурах кварц кинетически нереакционноспособен и редко осаждается или растворяется в значительной степени. Что касается аморфного кремнезема, то он осаждается и растворяется сравнительно быстро, поэтому растворимость его является верхним пределом активности H_4SiO_4 в природных водах.

Альтернативой графического метода является вычисление *показателей неравновесности*, основанное на уравнениях типа (5.6) — (5.10) [259]. Рассмотрим в качестве примера реакцию между калиевым полевым шпатом и каолинитом

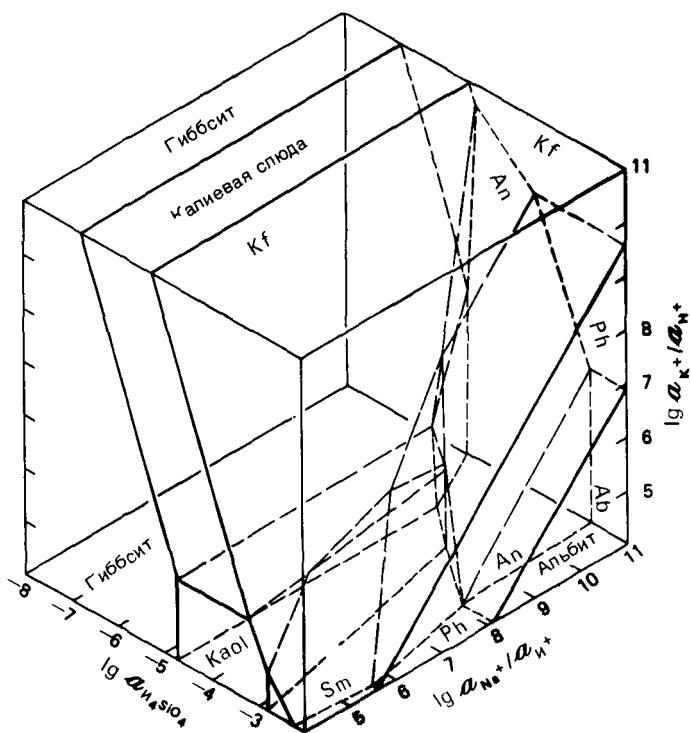


Отношение активностей Q для этой реакции (гл. 2) равно

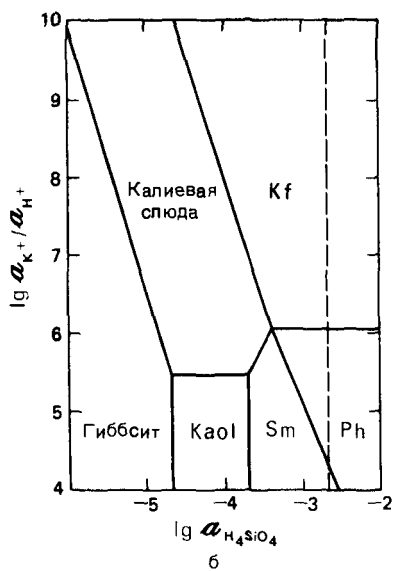
$$Q = \frac{a_{\text{K}^+}}{a_{\text{H}^+}} \cdot a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}^2,$$

а показатель неравновесности определяется как $\lg(Q/K)$, где K — константа равновесия реакции. Если каолинит и калиевый полевой шпат одинаково устойчивы в растворе, т.е. состав раствора попадает на границу калиевый полевой шпат — каолинит или ее метастабильное продолжение (рис. 5.5), то показатель неравновесности равен нулю. Если раствор располагается слева от этой границы, показатель неравновесности будет отрицательным (каолинит более устойчив, чем калиевый полевой шпат), а если справа — положительным (калиевый полевой шпат устойчивее каолинита). Метод вычисления показателя неравновесности имеет два преимущества: он позволяет количественно оценить, насколько состав данного раствора удален от равновесной границы, и может использоваться для анализа систем с любым количеством компонентов, так как результат не должен изображаться графически.

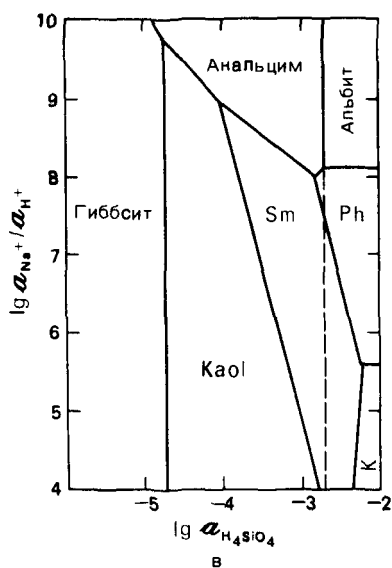
Аналогичные диаграммы могут быть построены для систем $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (рис. 5.8) и $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (рис. 5.9). Эти диаграммы менее обоснованны, чем диаграммы для калиевой системы. Сметтит (монтмориллонит) является важным природным соединением, но природные смектиты обычно содержат Mg и Fe , а свободные энергии образования чистых Ca - и Na -конечных членов оценивались предположительно. Кроме того, при 25°C , по-видимому, устойчиво большое количество натриевых и кальциевых цеолитов. Состав цеолитов является переменным, а свободные энергии их образования изучены слабо, поэтому количественные диаграммы полей их



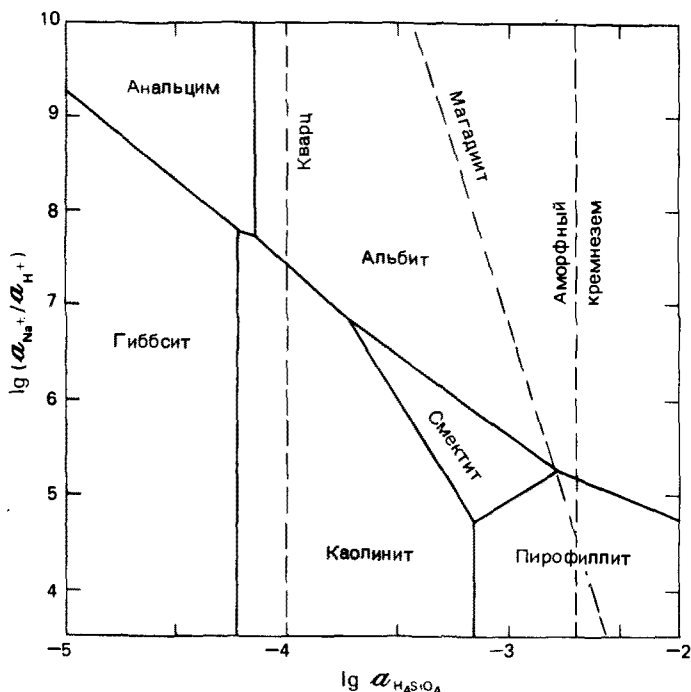
а



б



в



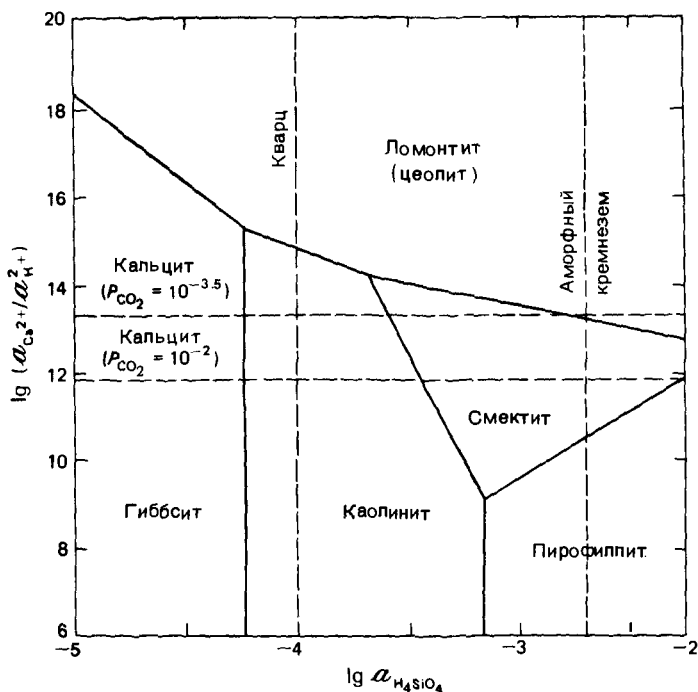
Р и с. 5.8. Соотношения устойчивости некоторых минералов в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C . Положение границ, включающих смектит, неопределенно; цеолиты, по-видимому, более стабильны, чем альбит, в верхней части диаграммы, но свободные энергии неизвестны. Магадит $\text{NaSi}_7\text{O}_{13}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (силикат натрия) установлен в соляно-щелочных озерах.

устойчивости строить трудно. Качественно поля устойчивости цеолитов замешают поля устойчивости альбита и ломонтита в верхней части диаграмм.

Растворимость кальцита определяет верхний предел отношения $a_{\text{Ca}^{2+}}/a_{\text{H}^+}^2$ в природных водах. Комбинация уравнения из гл. 3

$$a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}} = K_{\text{кальц}}$$

Р и с. 5.7. Соотношения устойчивости в системе $\text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C . а — трехмерная диаграмма; б — секция для $\lg a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+} = 4,0$; в — секция для $\lg a_{\text{Na}^+}/a_{\text{H}^+} = 7,1$; Sm — смектит (натриевый бейделлит), Ph — филлипсит (цеолит, содержащий Na и K), Kf — калиевый полевой шпат, Kaol — каолинит, An — анортит, Аб — альбит, пунктирная линия — насыщение аморфным кремнеземом (по Хессу [165]).



Р и с. 5.9. Соотношения устойчивости некоторых минералов в системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C . Другие цеолиты, по-видимому, более стабильны, чем ломонтит, но свободные энергии неизвестны. Горизонтальные пунктирные линии соответствуют растворимости кальцита при указанных значениях P_{CO_2} .

с уравнением (3.30)

$$a_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{K_{\text{CO}_2} \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot P_{\text{CO}_2}}{a_{\text{H}^+}^2}$$

дает уравнение

$$a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \frac{K_{\text{CO}_2} \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot P_{\text{CO}_2}}{a_{\text{H}^+}^2} = K_{\text{кальц}},$$

которое преобразуется в уравнение

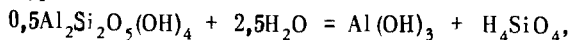
$$\frac{a_{\text{Ca}^{2+}}}{a_{\text{H}^+}^2} = \frac{K_{\text{кальц}}}{K_{\text{CO}_2} \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot P_{\text{CO}_2}}$$

Величины $a_{\text{Ca}^{2+}} / a_{\text{H}^+}^2$ при некоторых значениях P_{CO_2} показаны на рис. 5.9.

Положение линий на представленных здесь диаграммах устойчивости очень чувствительно к погрешностям в величинах свободных энергий. Действительно, в случаях, когда для расчета этих диаграмм использовались опубликованные значения свободных энергий (основанные главным образом на калориметрических наблюдениях), диаграммы явно не соответствовали наблюдениям в природных системах. Эта несогласованность обусловлена частично небольшими ошибками измерения свободных энергий образования минералов и частично тем, что некоторые природные минералы (например, монтмориллонит) являются химически сложными и не могут быть адекватно охарактеризованы свободной энергией своего конечного члена. Неопределенность возрастает также из-за того, что свободные энергии твердых фаз зависят от размеров зерен и степени упорядоченности структуры кристаллов. Свежеосажденный материал обычно менее устойчив (более растворим), чем то же самое соединение в крупных кристаллах с упорядоченной структурой. Этот эффект особенно замечен у окиси железа (гл. II). Часто предполагалось, что природные воды стремятся к равновесию с соответствующими глинистыми минералами и что состав природных вод поэтому можно использовать для расчета констант равновесия ряда минеральных пар, таких, как гиббсит – каолинит и каолинит – смектит. Границы полей устойчивости, полученные таким путем, вероятно, более точны, чем вычисленные по термохимическим данным, однако есть опасность оказаться в пределах порочного логического круга, когда равновесные границы, выведенные из природных минеральных систем используются для демонстрации приближения к равновесию в этих же системах.

Пример 1. Предположим, что неопределенность (возможная ошибка) стандартной свободной энергии образования каолинита равна $\pm 0,1\%$. Какой будет соответствующая неопределенность значения активности H_4SiO_4 , при котором каолинит и гиббсит находятся в равновесии? Какой должна быть эта неопределенность, если ошибка определения стандартной свободной энергии образования каолинита составляет $\pm 1\%$?

Свободная энергия образования каолинита равна $-905,614$ ккал/моль (см. приложение). С учетом ошибки определения ($\pm 0,1\%$) ее значение колеблется от $-906,520$ до $-904,708$ ккал/моль. Подстановка этих значений в уравнение



$$K_{\text{равн}} = a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$$

дает

$$\Delta G^0 = 6,220 \text{ до } 5,311 \text{ ккал/моль,}$$

$$K_{\text{равн}} = \text{от } 10^{-4,56} \text{ до } 10^{-3,89}.$$

Таким образом, неопределенность определения активности H_4SiO_4 будет лежать в пределах от $2,75 \cdot 10^{-5}$ до $12,9 \cdot 10^{-5}$ ($1,65\text{--}7,66$ млн $^{-1}$ SiO_2),

что соответствует ошибке в $\pm 216\%$. Если же ошибка определения свободной энергии каолинита равна 1% , то пределы активности кремнезема будут приблизительно от 10^{-8} до 10^{-1} , т.е. составят семь порядков величины. Ошибка определения в $\pm 1\%$ явно нереальна, но этот пример наглядно показывает, что ошибки в определении величин свободных энергий оказывают большое влияние на положение границ устойчивости.

ГРАФИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ПОСТРОЕНИЮ ДИАГРАММ УСТОЙЧИВОСТИ

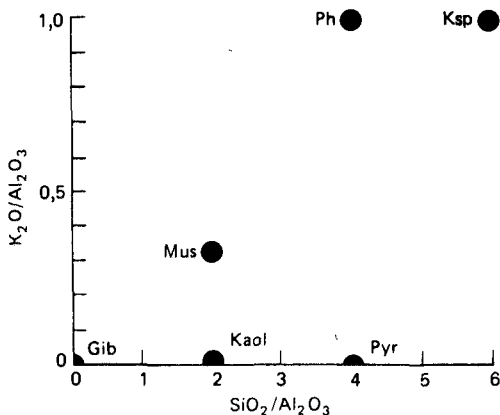
В предыдущем разделе диаграммы устойчивости строились следующим образом: наклоны линий определялись с помощью сбалансированных реакций, в которых содержание алюминия принималось неизменным, а положения линий (точки пересечения с осями координат) находили с помощью констант равновесия, вычисленных по значениям свободных энергий. В данном разделе показан другой подход [125], который часто используется при отсутствии данных о свободных энергиях. При таком подходе наклоны линий определяются графическим методом, который эквивалентен записи сбалансированных реакций, а точки пересечения оцениваются на основании наблюдений, по-видимому, стабильного сосуществования минералов в природных условиях. Получаемая диаграмма имеет обычную форму, сходную с формой диаграммы устойчивости, хотя положение линий и, следовательно, размеров полей устойчивости на ней являются только качественными. Аналогичный подход был широко использован петрологами, изучавшими метаморфические процессы (например, Коржинским [209]).

Сам подход, иллюстрируемый на примере системы $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$, заключается в следующем:

1. Выбирается элемент или окись, остающиеся неизменными (инертный компонент). Для приводимых выше реакций это обычно Al_2O_3 , хотя возможен и другой выбор, например SiO_2 .
2. Вычисляются мольные отношения подвижных компонентов (здесь K_2O и SiO_2) к инертному компоненту в каждой из рассматриваемых твердых фаз (табл. 5.1).
3. Полученные отношения наносятся на график, как показано на рис. 5.10.
4. Соединяются линиями фазы, которые, по мнению составителя, могут устойчиво сосуществовать в заданных условиях (рис. 5.11). Этот этап нередко отражает личное мнение. Большое преимущество графического метода состоит в том, что с его помощью легко исследовать альтернативные версии (см. ниже). Проведение соединительных линий на диаграмме эквивалентно принятию решения о том, какие из границ будут стабильными, а какие – метастабильными. Соединительные линии не должны пересекаться, так как это противоречит правилу фаз.
5. К каждой из соединительных линий проводятся перпендикуляры, которые соответствуют направлениям фазовых границ на диаграмме устойчивости.
6. Составление диаграммы завершается соединением линий фазовых границ.

Т а б л и ц а 5.1. Состав минералов, используемый при построении диаграммы устойчивости

Минерал	Формула	K_2O/Al_2O_3	SiO_2/Al_2O_3
Гиббсит	$Al(OH)_3$	0	0
Каолинит	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	0	2
Пирофиллит	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$	0	4
Мусковит	$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$	0,33	2
Калиевый полевой шпат	$KAlSi_3O_8$	1	6
Калиевый филлипсит (цеолит)	$KAlSi_2O_6$	1	4

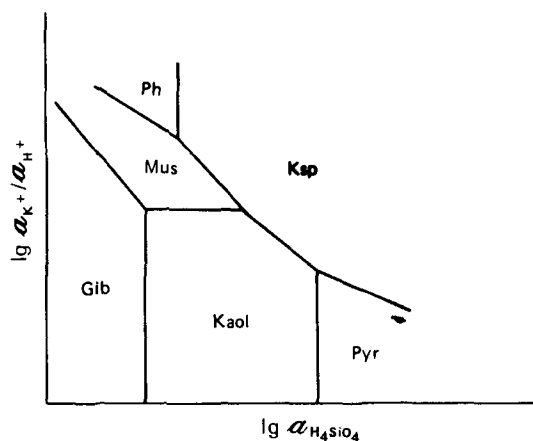
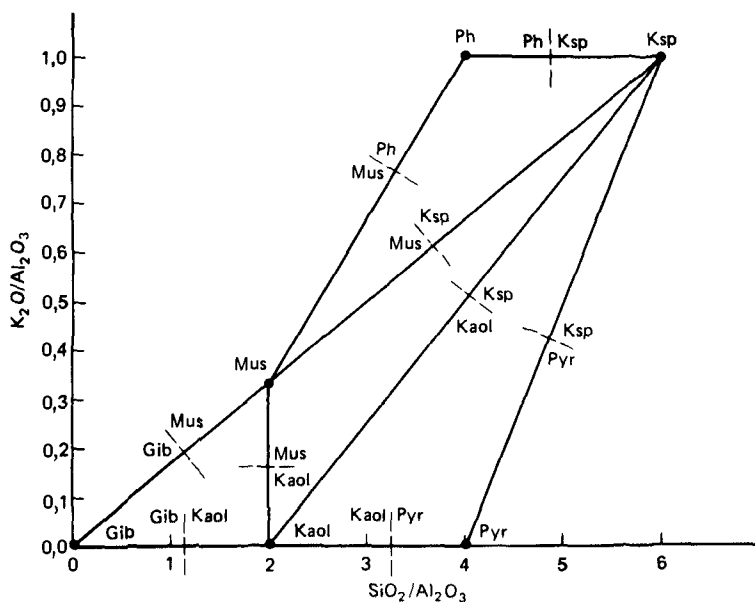


Р и с. 5.10. График состава минералов, рекомендуемый для построения диаграмм устойчивости. Ph — филлипсит, Ksp — калиевый полевой шпат, Mus — мусковит, Gib — гиббсит, Kaol — каолинит, Pyr — пирофиллит.

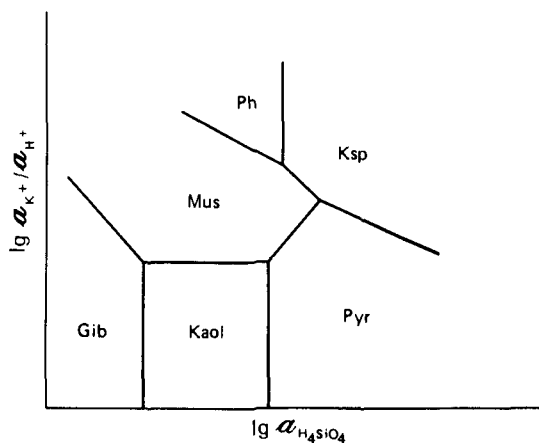
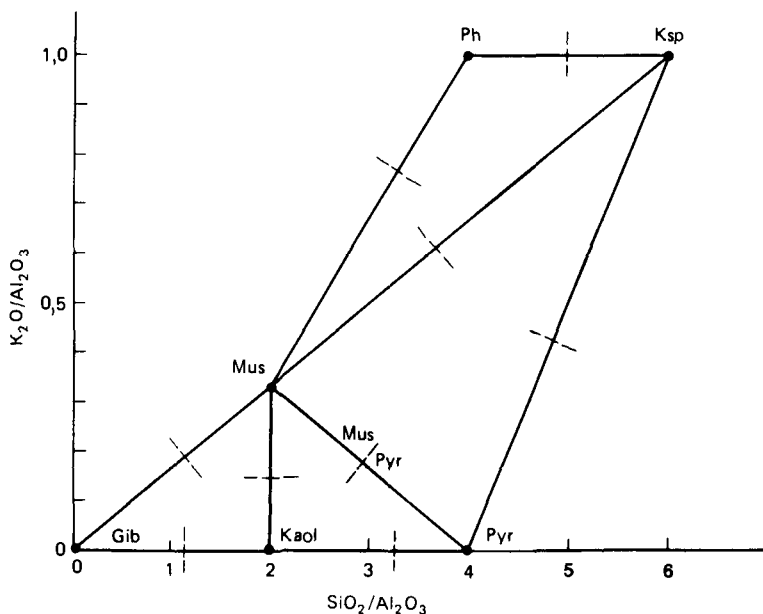
Теоретические основы метода изложены ниже. В целом графический метод не дает информации ни о размерах различных полей устойчивости, ни о численных значениях осей координат. Он дает только топологию. Однако из приведенных ниже примеров следует, что с помощью топологии и нескольких численных величин возможно построение достаточно представительных диаграмм.

П р и м е р 2. Допустим, что при построении диаграммы, изображенной на рис. 5.11, мусковит и пирофиллит приняты за устойчиво сосуществующие минералы. Как должна выглядеть конечная диаграмма устойчивости?

В этом случае вместо соединительной линии между калиевым полевым шпатом и каолинитом проводится линия, соединяющая мусковит и пирофиллит. Посколь-

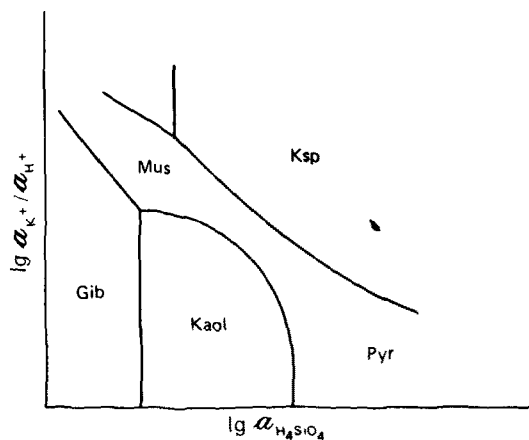
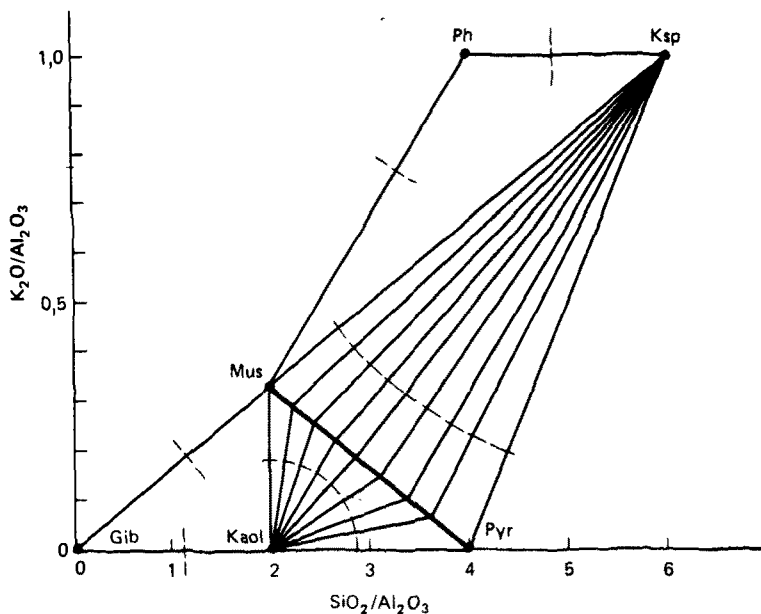


Р и с. 5.11. Методика построения диаграммы соотношений устойчивости минералов в системе $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$. Обозначения те же, что и на рис. 5.10. Заметьте, что осевые линии на верхнем рисунке (и, следовательно, на нижнем) не имеют единого масштаба. На нижнем рисунке 1 единица горизонтальной оси равна 2,5 единицы вертикальной.



Р и с. 5.12. Построение диаграммы соотношений устойчивости минералов в системе $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ при условии, что мусковит и пирофиллит могут осуществляться постоянно. Обозначения те же, что и на рис. 5.10.

ку соединительные линии не могут пересекаться, необходимо выбрать одну или другую линию, но не обе линии одновременно. После проведения соединительных линий наносятся перпендикуляры, соединение которых дает конечную диаграмму (рис. 5.12).



Р и с. 5.13. Построение диаграммы соотношений устойчивости минералов в системе $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ при условии, что мусковит и пиррофиллит образуют непрерывный ряд твердых растворов. Обозначения те же, что и на рис. 5.10.

Пример 3. Представим, что выдвинута гипотеза о существовании непрерывной серии твердых растворов между мусковитом и пиррофиллитом, включающей калиевый бейделлит, калиевый вермикулит и смешанослойные минералы. Как будет выглядеть конечная диаграмма устойчивости?

В этом случае один из минералов на диаграмме состава вместо точки изображается линией (рис. 5.13). Соединительные линии, включающие указанную минеральную фазу, будут в этом случае представлены серией линий, исходящих из точек для калиевого полевого шпата и каолинита, которые показывают, что эти минералы могут сосуществовать со всеми минералами указанной серии твердых растворов. Перпендикуляры к серии соединительных линий образуют непрерывную изогнутую линию, поэтому границы полей устойчивости твердых растворов на диаграмме получаются криволинейными.

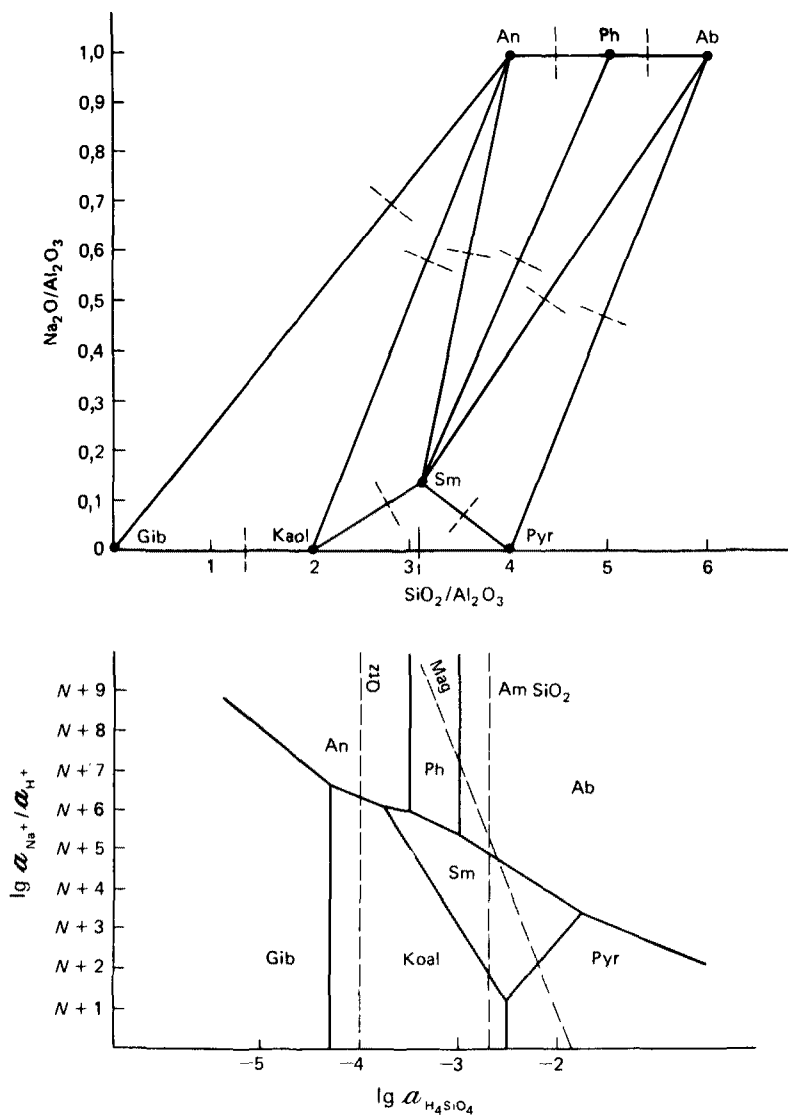
Пример 4. Построить качественную диаграмму устойчивости для системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, включив фазы, приведенные в табл. 5.2, и предположив, что инертным компонентом является Al_2O_3 . Использовать следующую дополнительную информацию: 1) растворимость кварца равна 10^{-4} м H_4SiO_4 , а аморфного кремнезема — 10^{-2} , 7 м H_4SiO_4 ; 2) каолинит и альбит могут устойчиво сосуществовать с кварцем, тогда как смектит не может; 3) смектит может стабильно сосуществовать с альбитом; 4) альбит, смектит и пиррофиллит могут устойчиво сосуществовать с аморфным кремнеземом; 5) магадитт может стабильно сосуществовать со смектитом, альбитом и филлипситом.

Во-первых, строится диаграмма минерального состава системы и проводятся соединительные линии в соответствии с заданной информацией (рис. 5.14). Проводятся также некоторые соединительные линии, для которых нет альтернативы. Намечаются направления перпендикуляров. Фазы, не со-

Т а б л и ц а 5.2. Состав минералов для примера 4^а

Минерал	Формула	$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
Гибсит (Gib)	$\text{Al}(\text{OH})_3$	0	0
Каолинит (Kaol)	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	0	2
Пиррофиллит (Pyrr)	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	0	4
Натриевый смектит (Sm)	$\text{Na}_{0,33}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	0,14	3,14
Альбит (Ab)	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	1	4
Натриевый филлипсит (Ph)	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{14}$	1	5
Альбит (Ab)	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	1	6
Магадитт (Mag)	$\text{NaSi}_7\text{O}_{13}(\text{OH})_3$	—	—

^а Молекулы воды в формулах опущены (для упрощения).



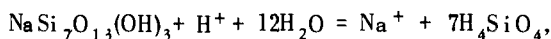
Р и с. 5.14. Построение диаграммы соотношений устойчивости минералов в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, удовлетворяющее перечисленным условиям. Обозначения те же, что и в табл. 5.2. На нижнем рисунке единичными делениями размечена вертикальная ось; абсолютные числа (т.е. N) неизвестны без фактических данных.

держающие Al_2O_3 , не могут быть отражены на диаграмме состава, поэтому кварц, аморфный кремнезем и магадитт на этой стадии игнорируются.

Во-вторых, непосредственно под диаграммой минерального состава строится диаграмма устойчивости минералов. На ней проводятся линии кварца и аморфного кремнезема.

В-третьих, на диаграмму устойчивости переносятся границы полей устойчивости и положение их корректируется до тех пор, пока не будет получена вся диаграмма, соответствующая исходным данным.

В-четвертых, с учетом исходных данных наносится линия растворимости магадитта, устойчивость которого определяется по простому равновесию растворимости, подобному равновесиям силикатов магния (рис. 5.2):



$$K_{\text{маг}} = \frac{a_{\text{Na}^+}}{a_{\text{H}^+}} \cdot a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}^7,$$

$$\lg K_{\text{маг}} = \lg \left(\frac{a_{\text{Na}^+}}{a_{\text{H}^+}} \right) + 7 \lg a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}.$$

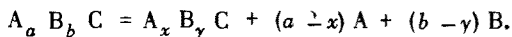
Таким образом, на рис. 5.14 растворимость магадитта будет представлена прямой линией с наклоном -7 . Поскольку данные о значении $K_{\text{маг}}$ отсутствуют, положение этой линии смещается до тех пор, пока оно не будет соответствовать имеющимся сведениям о сосуществовании минералов.

Однако, прежде чем нанести линию магадитта, необходимо определить относительный масштаб по горизонтальной и вертикальной осям координат. На диаграмме состава (рис. 5.14) одна единица по горизонтальной оси соответствует пяти единицам по вертикальной (соотношение 1:5 выбрано только ради удобства). Если по вертикальной оси диаграммы устойчивости нанести величину $\lg(a_{\text{Na}^+}^2 / a_{\text{H}^+}^2)$, то соотношение 1:5 было бы выдержано (квадратный член обусловлен двумя атомами натрия в Na_2O). Но поскольку по вертикальной оси наносится $\lg(a_{\text{Na}^+} / a_{\text{H}^+})$, то вертикальный масштаб уменьшается вдвое, и единица по вертикальной оси теперь соответствует 2,5 единицы по горизонтальной. Таким образом устанавливается длина отрезков на вертикальной оси, но отметки их не имеют абсолютных значений, так как не была дана информация, которая позволила бы определить положение нулевой точки.

Диаграмма устойчивости на рис. 5.14 построена в отсутствие данных о свободных энергиях, за исключением растворимости двух форм кремнезема. Читатели могут убедиться, что количество возможных вариаций весьма ограничено. Следовательно, чтобы получить полуколичественную диаграмму, требуется совсем немного числовых данных, причем установлено, что для многих целей очень полезны и качественные диаграммы.

Теоретическое обоснование. Цель этого раздела состоит в теоретическом обосновании изложенного метода наиболее простым путем, т.е. без приведения строгих доказательств, имеющихся в других работах.

Рассмотрим реакцию между минералами $A_a B_b C$ и $A_x B_y C$, где C — инертный компонент (a , b , x и y могут не быть целыми числами),



Это сбалансированная химическая реакция, в которой $(a - x)$ и $(b - y)$ могут быть положительными или отрицательными и не обязательно целыми числами

$$K_{\text{равн}} = a_A^{(a-x)} a_B^{(b-y)},$$

$$\lg K_{\text{равн}} = (a - x) \cdot \lg a_A + (b - y) \lg a_B$$

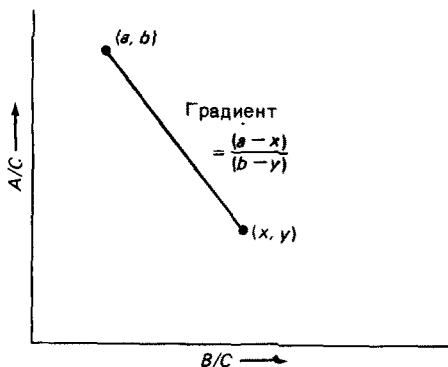
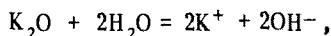
или после преобразования

$$\lg a_A = -\frac{b-y}{a-x} \cdot \lg a_B + \frac{1}{a-x} \cdot \lg K_{\text{равн}}. \quad (5.11)$$

Уравнение (5.11) может быть показано на графике с координатами $\lg a_A$ и $\lg a_B$ как прямая линия с наклоном $-(b - y) / (a - x)$.

На графике состава (рис. 5.15) градиент линии, которая соединяет точки, представляющие собой составы двух фаз, равен $(a - x) / (b - y)$. Произведение этого градиента и градиента границы фазы равно -1 (при условии, что соединительная линия перпендикулярна границе фазы).

В нашем примере C соответствует Al_2O_3 , $B - SiO_2$, $A - K_2O$. Величина $\lg a_{K_2O}$ может быть выражена в форме зависимости от $\lg (a_{K^+} / a_{H^+})$, что видно из реакции



Р и с. 5.15. График состава минералов $A_a B_b C$ и $A_x B_y C$.

$$K_{\text{равн}} = \frac{a_{\text{K}^+}^2 \cdot a_{\text{OH}^-}^2}{a_{\text{K}_2\text{O}}},$$

$$a_{\text{K}_2\text{O}} = \frac{1}{K_{\text{равн}}} \cdot a_{\text{K}^+}^2 \cdot a_{\text{OH}^-}^2 = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot a_{\text{K}^+}^2}{K_{\text{равн}} \cdot a_{\text{H}^+}^2},$$

где $K_{\text{H}_2\text{O}}$ — константа диссоциации воды,

$$\lg a_{\text{K}_2\text{O}} = \lg \left(\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}^2}{K_{\text{равн}}} \right) + 2 \lg \left(\frac{a_{\text{K}^+}}{a_{\text{H}^+}} \right) = X + Y \cdot \lg \left(\frac{a_{\text{K}^+}}{a_{\text{H}^+}} \right).$$

Тем самым вместо величины $\lg a_{\text{K}_2\text{O}}$ может быть взято значение $\lg(a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+})$ при условии соответствующего численного преобразования шкалы. Поскольку точка пересечения X в качественном подходе не используется, единственное преобразование, которое следует сделать, — это замена пол-единицы шкалы $\lg a_{\text{K}_2\text{O}}$ на единицу шкалы $\lg(a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+})$.

Контрольные вопросы

Исходные условия: $t = 25^\circ\text{C}$, давление 1 атм. Коэффициенты активности принимаются равными единице. Используются значения свободных энергий из приложения.

1. Вычислить суммарную концентрацию растворенного кремнезема (в $\text{млн}^{-1} \text{SiO}_2$) в равновесии с кварцем при pH 9,0; 10,0; 11,0.

2. В растворе определена концентрация кремнезема, равная $200 \text{ млн}^{-1} \text{SiO}_2$ при pH 10,0. Оценить активность H_4SiO_4 в растворе. Является ли раствор пересыщенным по отношению к кварцу и аморфному кремнезему?

3. Вычислить активность H_4SiO_4 , при которой тальк, серпентин и водный раствор находятся в равновесии.

4. Активность Mg^{2+} в морской воде равна $10^{-1,87}$. При каком значении pH морская вода, аморфный кремнезем и сепиолит будут находиться в равновесии?

5. Морская вода имеет активность $\text{Mg}^{2+} 10^{-1,87}$ при pH 8,2. При какой концентрации растворенного кремнезема (в $\text{млн}^{-1} \text{SiO}_2$) морская вода будет насыщена по отношению к сепиолиту?

6. Определить суммарную концентрацию растворенного алюминия в равновесии с каолинитом в воде, содержащей $20 \text{ млн}^{-1} \text{SiO}_2$, при pH 7,5. Как велико различие результатов при использовании в расчетах двух разных значений свободной энергии образования каолинита?

7. Определить суммарную концентрацию растворенного алюминия в равновесии с альбитом в воде, содержащей по $20 \text{ млн}^{-1} \text{SiO}_2$ и Na^+ , при pH 7,5.

Значение свободной энергии альбита см. в приложении (ссылка 10) [157]. Какой минерал более устойчив в этой воде, альбит или каолинит?

8. Построить диаграммы, соответствующие диаграммам рис. 5.5, используя (см. приложение): а) данные из работы Барнса и др. [10]; б) данные из работы Барнса и др. [11]. На основании каждой из диаграмм ответить, какая: в) концентрация H_4SiO_4 (в $\text{млн}^{-1} \text{SiO}_2$), при которой каолинит и гиббсит находятся в равновесии; г) концентрация калия (в млн^{-1}) в воде при pH 7,0, равновесной с мусковитом и каолинитом?

9. Повторить решение примера 4, используя в нем SiO_2 в качестве инертного компонента, а $\lg a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ как горизонтальную ось координат на диаграмме устойчивости.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Garrels R.M. and C.L. Christ, 1965. *Solutions, Minerals and Equilibria*. Harper & Row, New York, Chap. 10.

Garrels R.M. and F.T. Mackenzie, 1971. *Evolution of sedimentary Rocks*. W.W. Norton, New York, App. B.

Hess P.C., 1966. Phase equilibria of some minerals in the $\text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ system at 25°C and 1 atmosphere. *Am. J. Sci.*, 264, pp. 289–309.

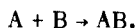
Stumm W. and J.J. Morgan, 1981. *Aquatic Chemistry*, 2nd ed. Wiley-Interscience, New York, Chap. 9.

Кинетика

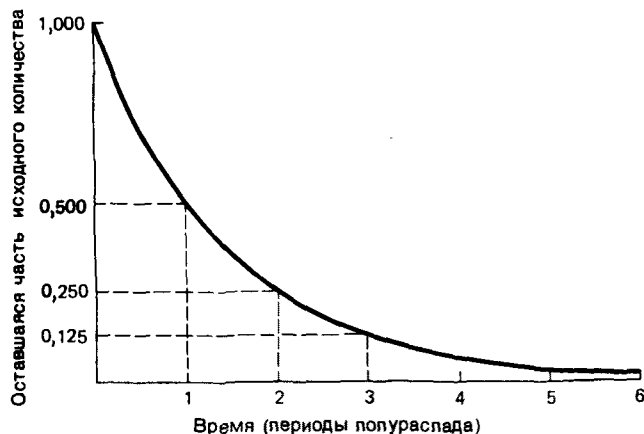
В предыдущих главах рассмотрены химические равновесия, но не указаны пути, по которым система приближается к равновесию, и скорости такого приближения. Эти вопросы обсуждаются в данной главе, хотя сразу же следует заметить, что наши познания кинетики большинства геохимических процессов очень неполны.

Гомогенной называется реакция, в которой принимают участие вещества только одной фазы (газообразной, жидкой или твердой). *Гетерогенная* реакция включает две фазы или более, например твердое вещество и раствор. Большинство реакций, представляющих интерес для геохимиков, являются гетерогенными. О кинетике гомогенных реакций известно значительно больше, чем о кинетике гетерогенных. Кинетика гетерогенных реакций крайне чувствительна к природе поверхности твердой фазы. Характер и частота дефектов в структуре кристаллов, а также незначительные примеси могут существенно увеличивать или уменьшать скорости реакций, что создает затруднения в применении простых моделей изучаемых процессов. Почти все реакции, как гомогенные, так и гетерогенные, состоят из нескольких ступеней. Например, при растворении кальцита такими ступенями могут быть отделение ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} от поверхности кристалла, диффузия ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} от твердой поверхности в глубь раствора, превращение CO_3^{2-} в HCO_3^- и H_2CO_3 в HCO_3^- , а также растворение и гидратация газообразной CO_2 . Обычно одна из ступеней реакции протекает значительно медленнее других, и скорость именно этой ступени определяет скорость всей реакции. Таким образом, когда описывается кинетика реакции в целом — это, по существу, описание самой медленной ступени реакции.

Порядок реакции — это выражение зависимости скорости реакции от концентраций участвующих в ней веществ. Рассмотрим, например, реакцию



Если скорость реакции пропорциональна концентрации А, то это реакция первого порядка относительно А. Если скорость не зависит от концентрации А — это реакция нулевого порядка относительно А. Если скорость пропорциональна m_A^2 — это реакция второго порядка относительно А и т.д. Если скорость реакции пропорциональна концентрации обоих веществ А и В, то в общем это реакция второго порядка, но она является реакцией первого порядка относительно



Р и с. 6.1. Кривая экспоненциального распада, представляющая реакцию первого порядка.

А и В. Примером реакции первого порядка может служить радиоактивный распад; количество радиоактивного элемента, распадающегося в единицу времени, пропорционально количеству присутствующего вещества:

$$-\frac{dM}{dt} = kM, \quad (6.1)$$

где M — количество (или концентрация) радиоактивного элемента, t — время, k — константа скорости (константа распада). Уравнение (6.1) преобразуется в

$$\frac{dM}{M} = -kdt, \text{ интегрирование которого дает}$$

$$M = M_0 e^{-kt}, \quad (6.2)$$

где M_0 — количество (концентрация) вещества в момент времени $t = 0$. Уравнение (6.2) является выражением экспоненциального распада, показанного на рис. 6.1. Это уравнение служит также основой понятия *периода полураспада*. Когда половина первоначального количества элемента распалась, $M = 1/2 M_0$. Подставляя это значение в уравнение (6.2), получаем

$$1/2 = e^{-kt_{1/2}}, \quad 2 = e^{kt_{1/2}}, \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k},$$

где $t_{1/2}$ — период полураспада радиоактивного элемента. Период полураспада, таким образом, — это константа, не зависящая от M_0 . В каждый период полураспада половина оставшегося элемента подвергается распаду. После первого периода полураспада останется половина исходного количества, после двух периодов — одна четверть, после трех — одна восьмая и т.д. (рис. 6.1). Для любой реакции непервого порядка время, необходимое для удаления поло-

вины исходного количества вещества, будет зависеть от исходного количества, и в этом случае понятие периода полураспада становится бесполезным.

Скорости большинства процессов приблизительно подчиняются уравнению Аррениуса:

$$\text{скорость} = A \exp \left(-\frac{\Delta E}{RT} \right), \quad (6.3)$$

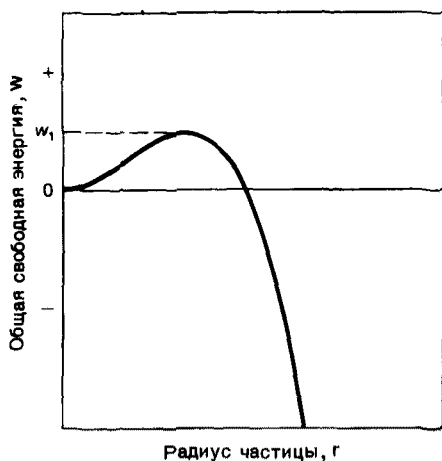
где R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; A — предэкспоненциальный множитель, который для простых систем может быть рассчитан методами статистической механики, а для сложных его лучше принимать как эмпирическую константу; ΔE — энергия активации. Когда реагирующие вещества превращаются в продукты реакции, они обычно проходят через некоторую промежуточную стадию с более высокой энергией, чем их первоначальная энергия. Энергия активации может быть представлена как разность между энергией первоначального состояния и максимальной энергией промежуточного состояния. Рассмотрим, например, преобразование высокомагнезильного кальция в доломит. Для того чтобы ионы кальция и магния расположились соответственно структуре доломита, они должны покинуть свои кристаллографические позиции и перераспределиться в кристаллической структуре. Этот процесс имеет высокую энергию активации и, следовательно, при низких температурах будет медленным. Величина ΔE может иногда использоваться как показатель природы процессов, контролирующих скорости реакций.

НУКЛЕАЦИЯ

Нуклеация — это образование новой фазы; рассматриваемый здесь процесс заключается в образовании твердой фазы из раствора. Если нуклеусы возникают в самом растворе, то образование их называется гомогенным, если же они образуются на контакте с какой-либо поверхностью (обычно другим твердым веществом), то — гетерогенным.

Нуклеусы появляются в виде небольших частиц. Последние имеют очень большую поверхность по сравнению с объемом, и поверхностная свободная энергия составляет значительную часть общей свободной энергии частицы. Поскольку поверхностная свободная энергия в водных системах всегда положительна, небольшие частицы всегда менее устойчивы и, следовательно, более растворимы, чем частицы больших размеров.

Значение поверхностной энергии показано в работе Мак-Лина [238] довольно простым и остроумным способом. Рассмотрим сферический нуклеус с радиусом r . Если раствор пересыщен относительно фазы нуклеации на ΔG в расчете на кубический сантиметр твердой фазы (гл. 2), а энергия поверхности раздела между твердой фазой и раствором составляет γ на квадратный сантиметр, то энергия W , связанная с нуклеусом, равна



Р и с. 6.2. Зависимость свободной энергии небольшой сферической частицы от ее радиуса.

$$W = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G. \quad (6.4)$$

энергия по- высвобождаемая
верхности свободная
раздела энергия

Зависимость величины W от r схематически показана на рис. 6.2.

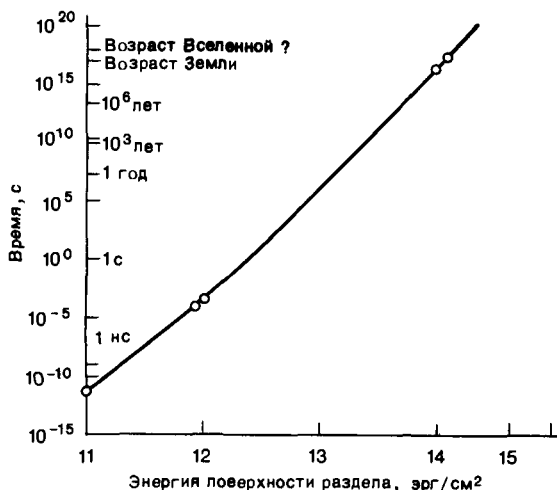
В большинстве случаев при нуклеации необходимо преодолеть энергетический барьер с максимальной энергией W_1 . Дифференцируя уравнение (6.4) по r (при котором для получения максимума предполагается, что $dW/dr = 0$) и преобразуя его, получаем

$$W_1 = \frac{16 \pi \gamma^3}{3 \Delta G^2}.$$

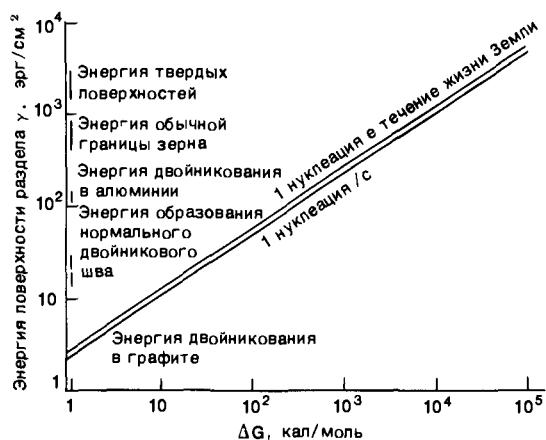
Согласно уравнению (6.3), скорость нуклеации должна быть равна

$$\text{скорость} = A \exp \left(-\frac{W_1}{RT} \right) = A \exp \left(-\frac{16 \pi \gamma^3}{3 \Delta G^2 RT} \right),$$

где A — константа, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура. Скорость нуклеации, следовательно, крайне чувствительна к энергии поверхности раздела фаз. На рис. 6.3 показано время одной нуклеации при фиксированных значениях других факторов. Изменение значения γ на 50% соответствует изменению времени от 10^{-9} с до возраста Земли. Идя другим путем, учтем, что существует почти единственное соотношение между γ и ΔG , при котором нуклеация происходит с некоторой конечной скоростью (рис. 6.4).



Р и с. 6.3. Влияние энергии поверхности раздела на время одной нуклеации при постоянной степени пересыщения (по Мак-Лину [238]).



Р и с. 6.4. Соотношение между изменением свободной энергии ΔG и энергией поверхности раздела γ для одной нуклеации в секунду и в $5 \cdot 10^9$ лет (по Мак-Лину [238]).

Для геохимических исследований это означает, что при низких степенях пересыщения нуклеация может иметь место лишь в случаях, когда существует возможность снижения энергии поверхности раздела фаз. Это осуществляется обычно при нуклеации на контакте с какой-либо другой твердой фазой, в идеале там, где имеется некоторое подобие атомных структур двух фаз. В лабораторных опытах нуклеация обычно происходит на стенках реакционного сосуда или на пылевидных суспензированных частицах, что делает результаты

опытов по нуклеации в высшей степени невоспроизводимыми. Вообще для каждой степени пересыщения можно предсказать, будет ли скорость нуклеации высокой или близкой к нулю, но редко удастся сделать более точные прогнозы.

РАСТВОРЕНИЕ И РОСТ

Скорость растворения или роста твердой фазы в неорганической геохимии обычно контролируется тремя типами процессов (рис. 6.5):

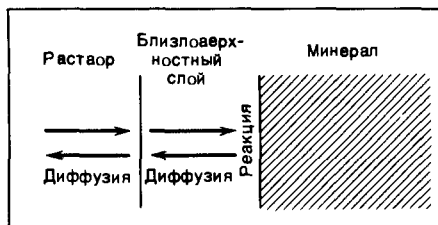
1. Реакцией на поверхности зерен минералов, в типичном случае отделением или присоединением частиц на поверхности минерала (кинетический контроль). Когда реакция на поверхности контролирует скорость всего процесса, концентрации растворенных веществ в непосредственной близости от зерен будут такими же, как и в остальной массе раствора (рис. 6.6,а)

2. Переносом (обычно диффузией) ионов или молекул в растворе к поверхности зерен или от нее (внешнедиффузионный контроль). В этом случае раствор по соседству с твердой фазой будет находиться в большем или меньшем равновесии с последней, а в самом растворе будет существовать градиент концентрации (рис. 6.6,б).

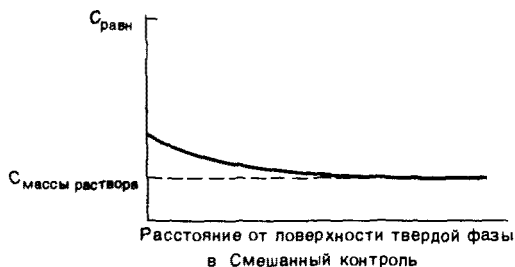
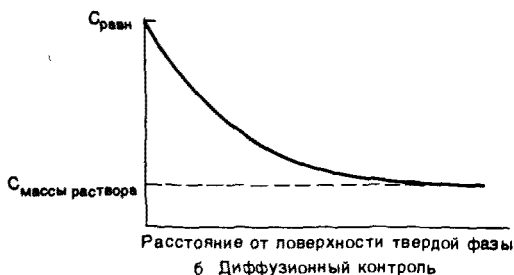
3. Диффузией ионов или молекул через слой твердых продуктов реакции или через слой частично измененного первичного минерала. Для многих целей этот процесс может рассматриваться как контролируемый скоростью реакции на межфазовой границе; он ведет к однородному составу раствора (рис. 6.6,а).

Может иметь место также смешанная кинетика (контроль частично диффузионный, частично кинетический, рис. 6.6, в), но, как правило, доминирует один из двух видов контроля, вторым же можно пренебречь.

Механизмы поверхностных реакций. При низкой степени ненасыщенности (пересыщенности) раствора скорости растворения и роста кристаллов часто контролируются микрорельефом поверхности минерала. Последняя обычно включает "ступеньки" и "зубцы" (рис. 6.7). Атомы, образующие ступеньку,

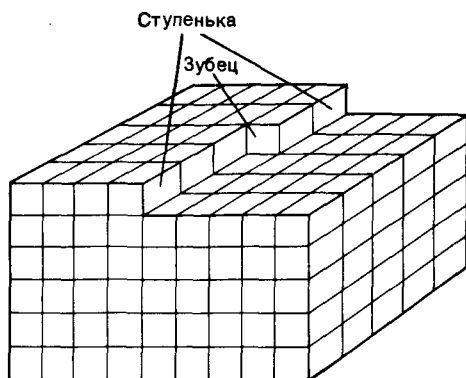


Р и с. 6.5. Схема взаимодействия минерала с раствором. Шагом, оправдывающим скорость процесса, могут быть реакция на поверхности минерала, диффузия через слой твердого осадка на поверхности зерен или диффузия в растворе.



Р и с. 6.6. Распределение в растворе концентрации компонента C , выделяемого при растворении твердой фазы. Если шагом, контролирующим скорость процесса, является реакция на поверхности, включающая диффузию через твердый слой, то концентрация в растворе будет постоянной (а). Если шагом, контролирующим скорость, является диффузия в растворе, то концентрация в растворе рядом с твердой поверхностью будет равновесна с твердой фазой (б). Если скорость процесса контролируется и реакцией, и диффузией, то в растворе будет наблюдаться градиент концентрации, но в растворе близ твердого тела концентрация ниже равновесной величины (по Бернеру [25]).

обладают более высокой энергией, чем атомы ровной поверхности, так как они имеют две "плоскости", обращенные в сторону раствора, вместо одной. Атомы зубца обладают еще более высокой энергией, так как у них три "плоскости" обращены к раствору. В процессе растворения атомы с наиболее высокой энергией отделяются от поверхности быстрее. Таким образом, при низких степенях ненасыщенности атомы зубцов растворяются, вызывая горизонталь-

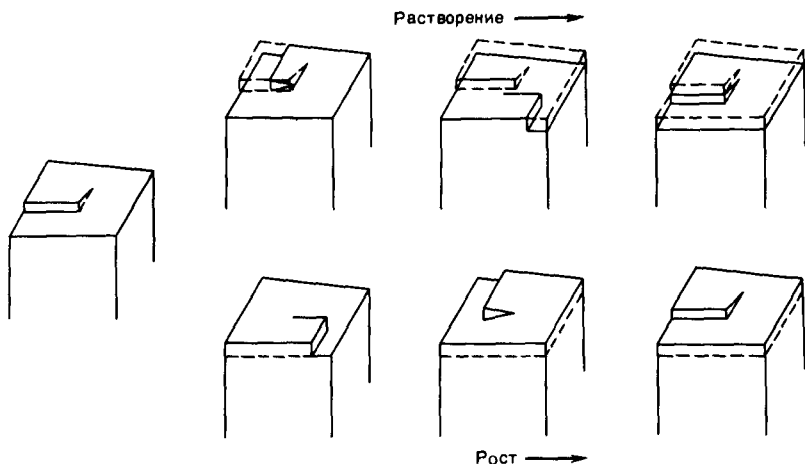


Р и с. 6.7. Модель поверхности кристалла, иллюстрирующая ступеньку и зубец. Каждый кубик соответствует молекуле, атому или ларе ионов (по Бернеру и Морзе [29]).

ную миграцию зубца вдоль ступеньки. Когда зубец достигает края кристалла, должен "образоваться" новый зубец, а когда исчезает ступенька, должна появиться новая ступенька. Следовательно, скорость растворения может контролироваться скоростью "зарождения" зубцов и ступенек. При росте кристалла наблюдается обратный процесс. Новые частицы кристалла образуются в тех точках, где они имеют максимальную площадь поверхности, общую с существующим кристаллом. Зубцы имеют три общие "плоскости", ступеньки — две, а ровные поверхности — только одну. Поэтому рост обычно происходит на зубцах, и скорость роста может быть ограничена скоростью зарождения новых зубцов и ступенек.

Кристаллы редко имеют идеальную структуру, показанную на рис. 6.7. Структура их обычно содержит дефекты, особенно *дислокации*, в которых одна часть кристалла смещена относительно другой. Особый тип дислокации, называемый *винтовой дислокацией* (рис. 6.8), создает ступеньку, которая может распространяться непрерывно в процессе растворения или роста кристалла, так что медленный процесс зарождения новой ступеньки не нужен. Скорость растворения или роста и минерала в этом случае чувствительна к числу и типу имеющихся дислокаций.

В связи с тем, что зубцы характеризуются высокой поверхностной энергией, на них интенсивно адсорбируются частицы из раствора. Адсорбированные частицы могут "блокировать" или иммобилизовать зубец, что оказывает большое влияние на скорость растворения или роста. Такие частицы называются *ингибиторами* или *поверхностными ядами*. Например, растворенный фосфат даже при очень низких концентрациях (несколько мкмоль /кг) вызывает заметное снижение скорости растворения кальцита в морской воде [29]. Распределение фосфата в океанах может в значительной степени контролировать положение лизоклина (гл.3).



Р и с. 6.8. Иллюстрация бесконечного распространения спиральной ступеньки (образованной за счет винтовой дислокации) в процессе растворения или роста кристалла.

Диффузионный контроль. Вопрос о том, контролирует ли диффузия в растворе скорость процесса, можно выяснить следующим образом [25]:

1. Скорость, ожидаемая на основании диффузионного контроля, может быть приближенно вычислена и сопоставлена с наблюдаемой скоростью. Если последняя много ниже, диффузия в растворе не контролирует скорость процесса.
2. Когда скорость контролируется диффузией, перемешивание раствора должно увеличивать скорость реакции. Если же скорость контролируется поверхностной реакцией, то перемешивание раствора не оказывает на нее влияния.
3. Если скорость измерена при различных температурах, то может быть вычислена ΔE . Диффузионные процессы в водных растворах имеют характерные низкие значения ΔE , равные примерно 5 ккал/моль.
4. Когда скорость растворения кристаллического зерна контролируется диффузией, зерно становится округлым и растворение происходит более или менее одинаково по всей поверхности. Если же она контролируется поверхностной реакцией, то растворение избирательно: вокруг дефектов кристалла образуются ямки травления, различные кристаллографические поверхности растворяются с разной скоростью и общего округления зерен не наблюдается.

Трудно провести границу между контролем скорости за счет отделения или присоединения ионов на поверхности кристалла (контроль истинной поверхностной реакцией) и контролем за счет диффузии через поверхностный слой, что будет видно из обсуждения изменения полевого шпата, приведенного ниже.

Биологические процессы также контролируют скорости некоторых важных геохимических реакций (см., например, работы [306, 22]). Некоторые аспекты биологически контролируемых реакций обсуждаются в последующих главах.

РАСТВОРЕНИЕ КАЛЬЦИТА В МОРСКОЙ ВОДЕ

Кинетика растворения кальцита в морской воде рассмотрена в работах Морзе и Бернера [248, 29, 246, 247] с помощью остроумного метода для поддержания постоянной степени насыщенности. Порошок кальцита помещался в искусственную морскую воду, pH которой контролировался таким образом, чтобы сохранялась определенная степень насыщенности. Функционирование бюретки с кислотой контролировалось водородным электродом, находящимся в искусственной морской воде. При растворении кальцита pH раствора имеет тенденцию повышаться. Но как только pH начинал возрастать, автоматически добавлялась кислота для поддержания его на первоначальном уровне. Это в свою очередь сохраняло неизменной степень насыщенности (при условии, что количество Ca^{2+} , прибавлявшееся при растворении кальцита, было небольшим по сравнению с количеством Ca^{2+} , уже находившимся в морской воде). Объем добавленной кислоты (регистрирующийся автоматически) был строго эквивалентен количеству растворенного кальцита. Зависимость скорости растворения от степени насыщенности показана на рис. 6.9.

Бернер и Морзе [29] предположили, что участки 1–3 на рис. 6.9 соответствуют различным механизмам растворения и, следовательно, разным процессам, контролирующим скорость. На участке 1 скорость была близка к значению, вычисленному исходя из предположения, что реакция контролируется диффузией в растворе. Это наблюдается только при крайне высоких степенях насыщен-

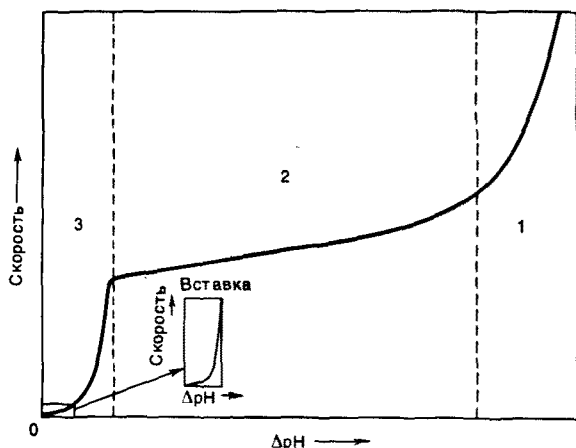


Рис. 6.9. Схематический график зависимости скорости растворения кальцита от ΔpH (разности между истинной величиной pH раствора и значением pH в условиях равновесия раствора с кальцитом). Чем меньше ΔpH , тем ближе раствор к равновесию с кальцитом. Вставка — увеличенная часть области вблизи равновесия, показывающая явно выраженное отсутствие непрерывности, которое на основном графике теряется. Значение участков 1–3 обсуждается в тексте (по Бернеру и Морзе [29]).

ности, соответствующих значениям pH менее 4. Такие условия в природе встречаются редко. При менее высоких степенях ненасыщенности процессом, контролирующим скорость, была реакция на поверхности кристалла. На участке 2, наиболее близком к насыщению, скорость, по-видимому, контролировалась отделением ионов от зубцов в мономолекулярных ступеньках на поверхности кристалла. Зубцы отличаются высокой поверхностной энергией, поэтому на них могут адсорбироваться примеси из раствора, особенно ортофосфатный ион. При адсорбции последнего зубец иммобилизуется, и растворение на нем прекращается. На участке 3 скорость растворения кальцита оказалась весьма чувствительной к ничтожно малым концентрациям фосфата в растворе. На участке 2 скорость растворения зависела (наряду со степенью ненасыщенности) от P_{CO_2} и (или) pH. Бернер и Морзе не предложили какого-либо механизма растворения на этом участке, хотя считали, что здесь может иметь значение адсорбция H^+ на поверхности кристалла.

Пламмер и Уигли [274] изучали кинетику растворения кальцита в воде, насыщенной CO_2 , при 25°C и пришли к выводам, в общих чертах близким к выводам Бернера и Морзе. Скорость растворения контролировалась поверхностной реакцией, а не диффузией; когда раствор был далек от равновесия с кальцитом (участок 2 по Бернеру и Морзе), скорость растворения относительно Ca^{2+} имела второй порядок, а когда раствор был близок к равновесию (участок 3 по Бернеру и Морзе) — по-видимому, четвертый порядок.

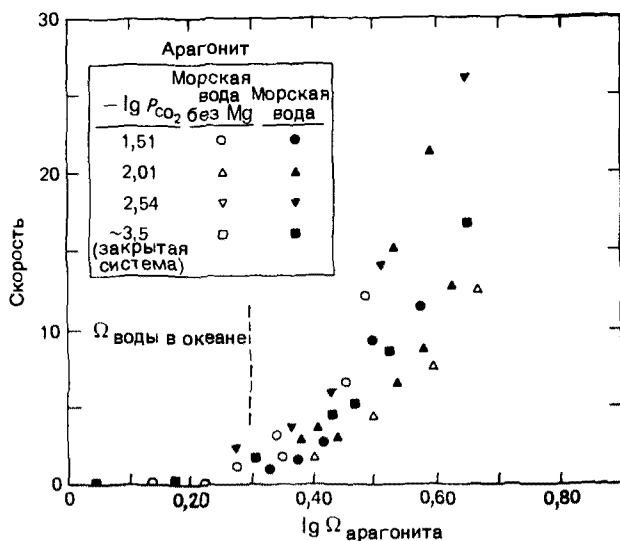
Из приведенного выше обсуждения очевидны два важных вывода:

1. Даже для такой относительно простой системы, как кальцит в воде, соотношение между степенью ненасыщенности и скоростью растворения не является, вообще говоря, простым.
2. Скорость растворения может зависеть не только от степени ненасыщенности, но и от ряда других факторов, среди которых в данном случае важны концентрация фосфата и P_{CO_2} .

Необходимо иметь в виду эти сложности, так как некоторые авторы опубликовали математические модели природных водных систем, в которых кинетика осаждения и растворения принималась линейной по отношению к степени пересыщения или ненасыщенности (см. гл. 14).

РОСТ КРИСТАЛЛОВ КАЛЬЦИТА И АРАГОНИТА В МОРСКОЙ ВОДЕ

Кинетика роста кристаллов кальцита и арагонита в морской воде была исследована Бернером [24]. Главной целью его работы была попытка ответить на вопрос, почему в современных морских осадках образуются арагонит и высокомагнезиальный кальцит, а не низкомагнезиальный кальцит. Техника эксперимента была такой же, как у Морзе и Бернера (см. предыдущий раздел), за исключением того, что раствор первоначально был пересыщенным и вместо кислоты добавлялось основание (раствор NaOH или Na_2CO_3), чтобы поддерживать пересыщение по мере осаждения CaCO_3 . В реакционном сосуде всегда присутствовал твердый CaCO_3 (низкомагнезиальный кальцит



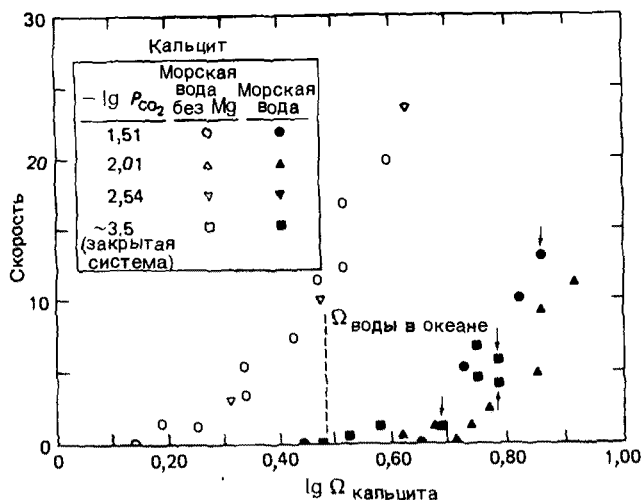
Р и с. 6.10. Зависимость скорости роста арагонита (в произвольных единицах) от степени пересыщения относительно арагонита. Ω — произведение активностей ионов $/K_{\text{арог}}$; морская вода — искусственная морская вода; морская вода без Mg — искусственная морская вода такой же ионной силы, но не содержащая магний (по Бернеру [23]).

или арагонит; следовательно, изучалась кинетика роста кристаллов, а не кинетика нуклеации.

Скорость роста кристаллов арагонита в нормальной и искусственной безмагниевого морской воде показана на рис. 6.10. Скорость быстро возрастала при увеличении пересыщения и не зависела от концентрации Mg^{2+} и P_{CO_2} (при постоянной степени пересыщения).

Скорость роста кальцита, напротив, оказалась чувствительной к концентрации магния в растворе (рис. 6.11). Всякий раз, когда концентрация магния в искусственной морской воде превышала примерно 3 ммоль/кг (5% ее нормальной величины в морской воде), скорость роста кристаллов кальцита снижалась. Значение 3 ммоль/кг не является "критическим". Экспериментальные данные Бернера показывают, что при содержании иона Mg^{2+} (3 ммоль/кг) не наблюдается снижения скорости по сравнению с безмагневой морской водой, при содержании 6 ммоль/кг скорость снижается на 20%, а при 48 ммоль/кг рост кальцита прекращается (во всех случаях степень пересыщения одинакова).

Уменьшение скорости зависит, по-видимому, от отношения Mg^{2+}/Ca^{2+} в растворе в дополнение к абсолютной концентрации Mg^{2+} , хотя данных по этому поводу в литературе не встречается. При данной степени пересыщения скорость роста кальцита в нормальной морской воде значительно ниже, чем в безмагневой. Другими словами, для роста кристаллов кальцита с конеч-



Р и с. 6.11. Зависимость скорости роста кальцита (в произвольных единицах) от степени пересыщения относительно кальцита. Ω — произведение активностей ионов $/K_{\text{кальцита}}$. Символы такие же, как на рис. 6.10 (по Бернеру [23]).

ной скоростью в присутствии Mg^{2+} требуется более высокая степень пересыщения, чем в его отсутствие.

Эти простые кинетические эксперименты объясняют, почему в морских осадках так обычен арагонит. Прежде чем морская вода станет достаточно пересыщенной, чтобы обеспечить осаждение кальцита с конечной скоростью, она оказывается пересыщенной по отношению к аргогиту. Поскольку росту кристаллов арагонита не мешает присутствие Mg^{2+} , арагонит может осаждаться беспрепятственно. В пресных водах отношение Mg^{2+}/Ca^{2+} обычно ниже единицы. Осаждение кальцита не подавляется, поэтому образуется, как правило, низкомагнезиальный кальцит, а не арагонит.

Согласно Бернеру, причиной подавления роста кальцита является адсорбция ионов Mg^{2+} на его поверхности, ускоряющая образование высокомагнезиального кальцита (ранее это предположение было высказано Бишоффом и Файфом [31]). Ионы на поверхности кристалла находятся в ионообменном равновесии с ионами в растворе (гл. 4), а равновесное распределение Mg^{2+} и Ca^{2+} между поверхностными участками и раствором может быть совершенно иным, чем между основной массой твердого вещества и раствором. При отношении Mg^{2+}/Ca^{2+} в растворе, превышающем единицу, фактически все поверхностные участки заняты Mg^{2+} . По мере роста кристалла кальцита часть адсорбированного Mg^{2+} оказывалась в его структуре, образуя высокомагнезиальный кальцит (кальцит, осажденный опытным путем из морской воды, содержал от 7 до 10 мол. % Mg). Высокомагнезиальный кальцит термодинамически был менее устойчив, чем низкомагнезиальный, следовательно, он был более

растворимым, и для его роста требовалась более высокая степень пересыщения, чем для роста чистого CaCO_3 .

Это объяснение хорошо согласуется с имеющимися данными, но (как упоминалось в гл. 3) в настоящее время имеется некоторое соответствие между устойчивостью и растворимостью высокомагнезиальных кальцитов.

Образование метастабильных фаз. Осаждение арагонита и высокомагнезиального кальцита — два примера широко распространенных явлений в геохимии. Когда рост или образование зародыша термодинамически устойчивой фазы являются кинетически замедленными, вместо нее может образоваться фаза, термодинамически менее устойчивая, но кинетически более подвижная. Примером минерала, образование которого кинетически замедлено, может быть кварц (гл. 5). В гл. 5 упоминалось, что в условиях земной поверхности сепиолит неустойчив по отношению к другим силикатам магния. Причина того, что сепиолит все же встречается в природе, заключается в его быстром осаждении даже из слабопересыщенных растворов. Тальк и серпентин, напротив, осаждаются медленно, поэтому они не образуются столь легко при низких температурах, хотя термодинамически они, возможно, и устойчивее сепиолита.

Аморфные фазы всегда термодинамически неустойчивы относительно кристаллических фаз, но кинетически они обычно более подвижны. Из раствора часто осаждаются такие аморфные фазы, как $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ и аллофан (аморфный эквивалент каолинита). Со временем эти неустойчивые соединения преобразуются в более устойчивые кристаллические фазы.

РАСТВОРЕНИЕ СИЛИКАТОВ МАГНИЯ

Льюис и др. [229] изучали растворение серпентина $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, форстерита Mg_2SiO_4 и энстатита MgSiO_3 в дистиллированной воде, при этом желаемая исходная величина pH (в пределах 1,5 — 9,6) создавалась добавлением HNO_3 или KOH . Через определенные промежутки времени (до пяти дней) измерялись скорость накопления в растворе Mg^{2+} и SiO_2 и pH. Главными результатами наблюдений были:

1. Когда минерал помещался в раствор, происходил быстрый поверхностный обмен 2H^+ на Mg^{2+} . Обмен заканчивался через несколько минут, а число обмениваемых ионов соответствовало слою вокруг каждого зерна, не превышавшему по толщине одну элементарную ячейку.

2. После первоначального поверхностного обмена количества растворенных Mg^{2+} и SiO_2 стали пропорциональны корню квадратному из времени. Такое поведение отвечает *параболическому кинетическому закону*, который выражается уравнениями

$$Q_{\text{Mg}^{2+}} = k_{\text{Mg}} t^{1/2} + Q_{\text{Mg}^{2+}}^0,$$

$$Q_{\text{SiO}_2} = k_{\text{SiO}_2} t^{1/2} + Q_{\text{SiO}_2}^0,$$

где Q — количество вещества в растворе за время t , k — константа скорости,

Q^0 — экстраполированная величина Q при $t = 0$. Значение Q^0 соответствует количеству вещества, выделившемуся в процессе поверхностного обмена.

3. Mg^{2+} выделялся в раствор значительно быстрее SiO_2 , поэтому твердая фаза, по-видимому, обогащалась SiO_2 по сравнению с исходным составом силиката магния. Обогащенный кремнеземом (или обедненный магнием) слой, вероятно, образовывался вокруг каждого зерна.

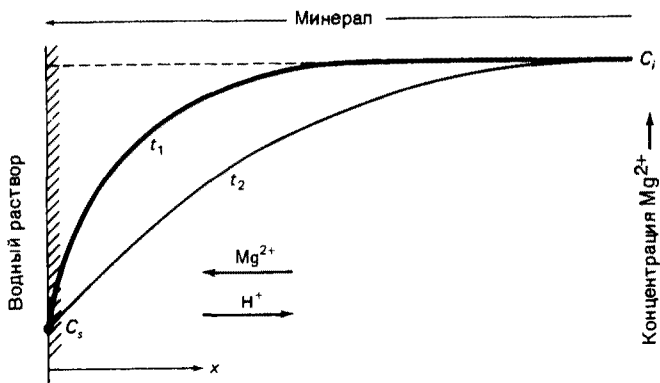
4. В сильноокислом растворе ($pH = 1,65$) скорость растворения подчиняется линейному, а не параболическому закону:

$$Q_{Mg^{2+}} = k_{Mg} \cdot t + Q_{Mg^{2+}}^0.$$

Значение параболического кинетического закона явилось предметом различной интерпретации (см. ниже раздел о полевом шпате). По мнению Льюса и других исследователей, параболический закон был следствием того, что скорость процесса определялась диффузией в твердой фазе, как это ранее предполагал Уолласт [349]. Эти исследователи предложили два различных механизма, каждый из которых соответствовал экспериментальным данным. Согласно первому механизму, внешний слой минерального зерна частично изменяется, причем степень изменения максимальна на поверхности и уменьшается с глубиной. Диффузия осуществляется через частично измененную зону. Согласно второму механизму, диффузия происходит в особой однородной выщелочной фазе, которая образует тонкий слой вокруг каждого зерна.

Механизм 1. Если поверхность минерала рассматривать как плоскую полуограниченную пластину (рис. 6.12) и пренебречь поперечными эффектами (гл. 2), то, интегрируя второй закон диффузии Фика (гл. 2), получаем

$$C(x, t) = (C_i - C_s) \operatorname{erf} \left[\frac{x}{2(Dt)^{1/2}} \right], \quad (6.5)$$



Р и с. 6.12. Схематические профили концентрации Mg^{2+} в силикате магния, растворяющемся по первому механизму (частично измененный первичный минерал) (по Льюсу и др. [229]).

где $C_{(x, t)}$ — концентрация диффундирующих частиц (здесь Mg^{2+}) в твердой фазе на расстоянии x от поверхности в момент времени t , C_i — исходная концентрация Mg^{2+} в твердой фазе, C_s — концентрация Mg^{2+} на поверхности твердой фазы на границе с водной фазой, D — коэффициент диффузии, erf — функция ошибок Гаусса.

Градиент концентрации получаем, дифференцируя уравнение (6.5) по x :

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C_i - C_s}{(\pi D t)^{1/2}} \exp\left(\frac{-x^2}{4Dt}\right). \quad (6.6)$$

На поверхности твердой фазы $x = 0$, и уравнение (6.6) упрощается:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{C_i - C_s}{(\pi D t)^{1/2}}.$$

Поток магния в раствор ($-J$) можно вычислить по градиенту концентрации на поверхности (по первому закону Фика):

$$-J = D \frac{\partial C}{\partial x}.$$

Суммарное количество Mg^{2+} (на единицу площади поверхности минерала), поступившее в раствор вследствие диффузии Q , равно временному интегралу от диффузионного потока через поверхность:

$$Q = \int_0^t D \frac{\partial C}{\partial x} \cdot dt = 2(C_i - C_s) \left(\frac{Dt}{\pi}\right)^{1/2} = \text{const} \cdot t^{1/2}.$$

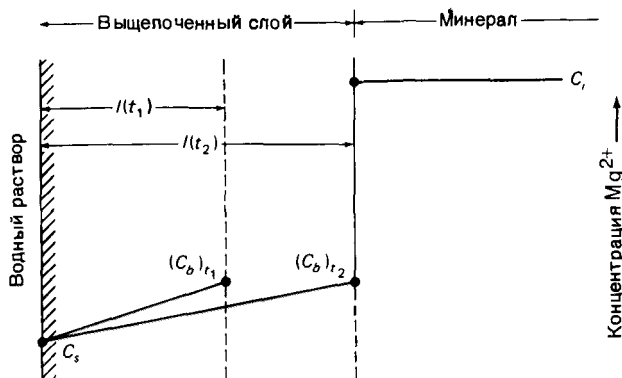
Следовательно, предположение об увеличении частично выщелоченной поверхностной зоны согласуется с параболическим кинетическим законом.

Механизм 2. Модель, включающая обособленный выщелоченный слой, показана на рис. 6.13. По мере того как происходит растворение, граница между этим слоем и минералом смещается вправо и толщина слоя растет. Если концентрация диффундирующих частиц в выщелоченном слое мала по сравнению с их концентрацией в минерале и растворение протекает не очень быстро, то градиенты концентрации в слое будут линейными. Со временем (с ростом толщины слоя) градиенты будут уменьшаться. Предполагается, что концентрации на границах выщелоченного слоя (C_b и C_s) являются постоянными вследствие равновесия со смежными фазами.

Скорость образования выщелоченного слоя на единицу площади твердой фазы R_A равна и противоположна потоку диффундирующих частиц ($-J$):

$$R_A = -J = \frac{D(C_b - C_s)}{l}, \quad (6.7)$$

где l — толщина выщелоченного слоя. Если p — эквивалентная концентрация



Р и с. 6.13. Схематические профили концентрации Mg^{2+} в силикате магния, растворяющемся по второму механизму (увеличение толщины продуцируемого слоя) (по Льюсу и др. [229]).

диффундирующих частиц, расходуемых на образование выщелоченного слоя, то

$$R_A = p \frac{dl}{dt},$$

что в комбинации с уравнением (6.7) дает

$$\frac{dl}{dt} = \frac{D(C_b - C_s)}{pl}. \quad (6.8)$$

Интегрируя уравнение (6.8) по времени, получаем толщину выщелоченного слоя в момент времени t :

$$l^2 = \frac{2D(C_b - C_s)t}{p}.$$

Количество диффундирующих в раствор частиц Q равно их количеству, израсходованному на образование выщелоченного слоя, или

$$Q = lp = [2D(C_b - C_s)p]^{1/2} t^{1/2} = \text{const} \cdot t^{1/2}.$$

Таким образом, модель "выщелоченного слоя" также согласуется с параболическим кинетическим законом.

Линейный кинетический закон, действующий при низких значениях pH, был интерпретирован Льюсом и др. [229] как следствие достижения выщелоченным слоем постоянной толщины, при которой его внешний край растворялся с такой же скоростью, с какой перемешался внутренний край в результате диффузии.

Статья Льюса и др. [229] является примером того, как может быть выяснен механизм, контролирующий скорость растворения по скорости появления

частиц в растворе. Отметим, что два совершенно разных механизма, основанные на диффузии через поверхностный слой, согласуются с экспериментальными данными. Имеются, вероятно, и другие механизмы (что будет показано в следующем разделе), которые основаны на постепенном удалении высокорастворимого тонкого материала и также соответствуют наблюдаемым явлениям.

ИЗМЕНЕНИЕ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ

Изменение полевых шпатов во всех растворах, кроме сильноокислых, является процессом инконгруэнтным, приводящим к образованию обогащенного алюминием вторичного материала. Это усложняет интерпретацию его кинетики. Проблема изучалась рядом исследователей, и весьма поучительно рассмотреть, как совершенно разные модели могут использоваться для объяснения довольно сходных данных.

Разложение полевого шпата изучалось при низких температурах путем непрерывного удаления выделяющихся в раствор ионов с помощью диализа [73, 123]. Опыт показали, что различные компоненты полевых шпатов переходят в раствор с разными скоростями, а отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в остаточном материале зависит от pH. Авторы исследований пришли к выводу, что скорость изменения контролировалась скоростью диффузии через слой остаточного материала.

Уолласт [349] изучал при комнатной температуре скорость выделения окисей кремния и алюминия из тонкоизмельченного калиевого полевого шпата, суспендированного в забуференных растворах с pH от 4 до 10. Некоторые его результаты показаны на рис. 6.14. При значениях pH выше 6 количество окиси алюминия в растворе было всегда меньше 1 мг/кг и не могло быть точно определено. Во всех растворах, кроме сильноокислых, концентрация окиси алюминия быстро достигала невысокого постоянного значения. Концентрация кремнезема в растворе возрастала в течение более продолжительного периода времени и, по-видимому, достигала максимума, который почти не зависел от количества суспендированного полевого шпата. С ростом количества полевого шпата в растворе возрастала и скорость выделения кремнезема, но его конечная концентрация не изменялась.

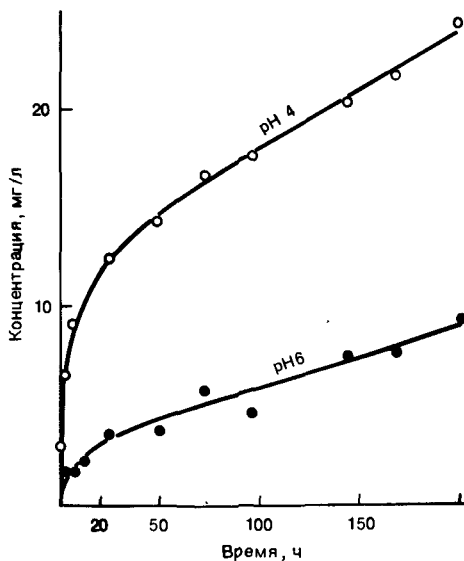
Уолласт интерпретировал свои результаты, предполагая:

1. Быстрый поверхностный обмен H^+ на K^+ .
2. Рост остаточного слоя аморфного $\text{Al}(\text{OH})_3$ и медленную диффузию через него катионов и кремнезема.
3. Удаление кремнезема из раствора путем образования аморфного алюмосиликата, возможно гидратированного и сходного с каолинитом материала $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Математический вывод модели, сделанный Уолластом, был аналогичен выводу, обсуждавшемуся в разделе о растворении силикатов магния (механизм 2). Перенос кремнезема в раствор через растущий выщелоченный слой выражался уравнением

$$C = \text{const} \cdot t^{1/2},$$

(6.9)

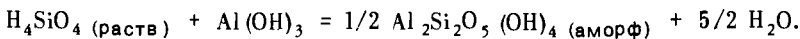


Р и с. 6.14. Изменение концентрации кремнезема со временем при pH, равном 4 и 6, в опытах по растворению полевого шпата, когда его содержание составляло 5% (по Уолласту [349]).

где C — концентрация кремнезема в растворе в момент времени t . Дифференцируя уравнение (6.9), получаем

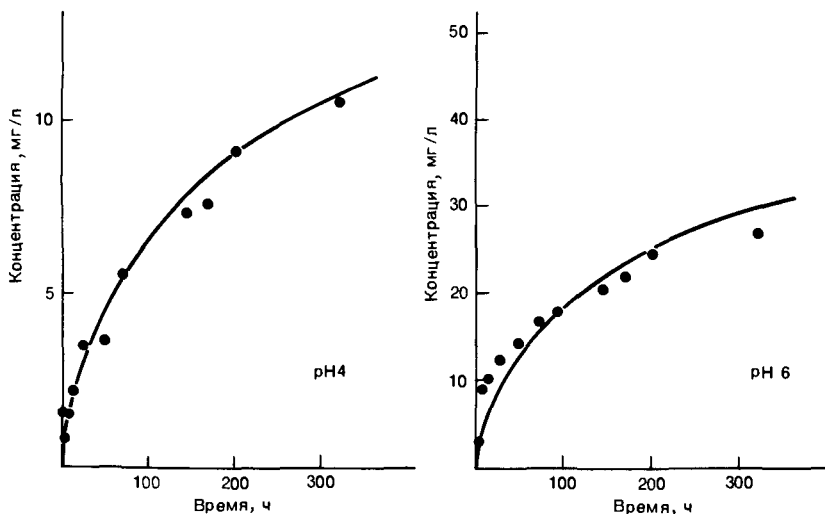
$$\frac{dC}{dt} = k_1 \cdot t^{1/2}, \quad (6.10)$$

где k_1 — константа скорости. Если кремнезем удалялся из раствора и за счет образования вторичной твердой фазы, то уравнение (6.10) должно быть преобразовано с учетом этого процесса. Уолласт предположил, что механизм удаления кремнезема связан с реакцией



Согласно Уолласту, скорость удаления H_4SiO_4 из раствора должна быть пропорциональна превышению концентрации H_4SiO_4 над той, которая равновесна с аморфным силикатом — $C_{\text{равн}}$ ($C_{\text{равн}}$ — концентрация H_4SiO_4 , при которой $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 (\text{аморф})$ находятся в равновесии). Для процесса удаления

$$\frac{dC}{dt} = -k_2(C - C_{\text{равн}}), \quad (6.11)$$



Р и с. 6.15. Теоретические кривые выделения кремнезема из полевого шпата в сравнении с экспериментальными точками (по Уолласту [349]).

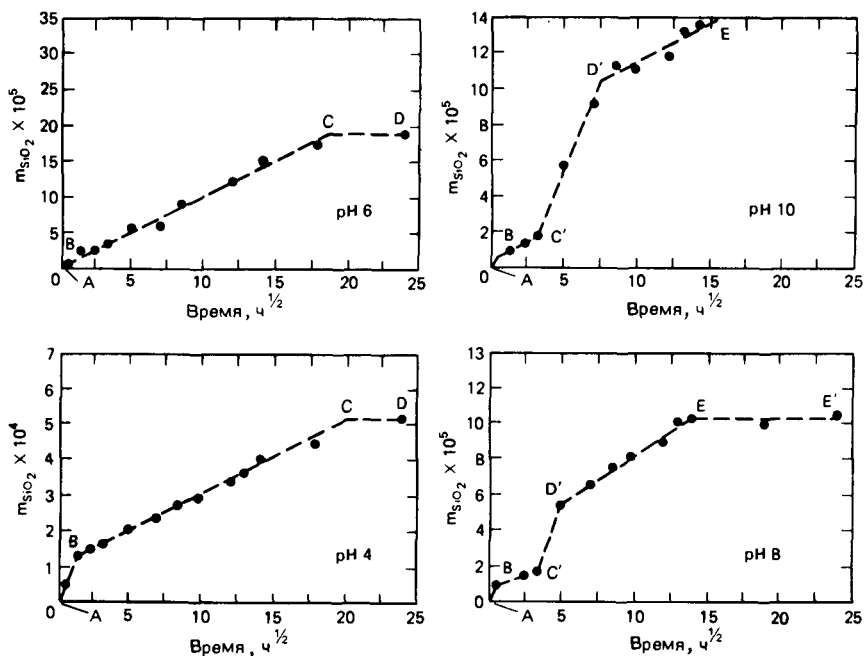
где k_2 – константа. Комбинируя уравнения (6.10) и (6.11), получаем

$$\frac{dC}{dt} = k_1 \cdot t^{1/2} - k_2(C - C_{\text{равн}}).$$

Это уравнение было подвергнуто графическому интегрированию, в ходе которого величины k_1 и k_2 подбирались таким образом, чтобы дать наилучшее приближение к экспериментальным данным. Экспериментальные данные и теоретические кривые приведены на рис. 6.15.

Хелгесон [154] предложил для объяснения данных Уолласта альтернативную модель. Вместо подбора одной кривой к системе точек, как это делал Уолласт, он строил график концентраций кремнезема в зависимости от $t^{1/2}$ и получал на нем серию прямолинейных отрезков (рис. 6.16). Хелгесон [154] предположил, что единственным процессом, контролирующим скорость процесса, была диффузия через вторичный слой. Раствор все время был в равновесии со вторичными фазами, а изменения наклона кинетических графиков соответствовали изменениям в самой вторичной фазе. Следовательно, на рис. 6.16 отрезок АВ представлял собой быстрый поверхностный обмен, отрезок ВС – осаждение гиббсита, CD – реакцию между гиббситом и H_4SiO_4 с образованием каолинита. Для объяснения отрезков C'D' и D'E' предполагалось образование других фаз, таких, как калиевый цеолит и калиевая слюда.

Пачес [260], используя данные о природных водных системах и результаты экспериментов Уолласта, разработал модель, в которой процессами, контролирующими скорость процесса, были диффузия через нарушенный внеш-



Р и с. 6.16. Данные Уолласта о выделении кремнезема из полевого шпата, представленные в виде функции корня квадратного из времени. Буквы с точками нарушения непрерывности объясняются в тексте (по Хелгесону [154]).

ний край кристалла полевого шпата (аналогично механизму I Льюса и др. [229]) и равновесие между раствором и аморфным гелем: алюмосиликата, состав которого изменялся в зависимости от pH.

Бузенберг и Клеменси [57] провели серию опытов по измерению различных полевых шпатов в дистиллированной воде при P_{CO_2} , равном 1 атм. Они выделили четыре стадии процесса изменения:

1. Быстрый поверхностный обмен катионов на ионы водорода, продолжающийся около одной минуты.

2. Выделение в раствор больших количеств катионов и кремнезема. Продолжительность этой стадии составляла примерно 50 ч для катионов и колебалась от 1,5 ч (альбит) до 100 ч и более (анортит) для кремнезема. Выделение растворенных частиц не соответствовало какому-либо простому кинетическому уравнению, что связано, по-видимому, с быстрым изменением состава раствора (особенно его pH).

3. Стадия продолжительностью около 19 сут, в процессе которой выделение всех частиц подчинялось параболическому кинетическому закону. Авто-

ры интерпретировали ее как следствие контроля скорости за счет диффузии через растущий слой продуктов реакции.

4. Стадия, продолжавшаяся до конца экспериментов, в которой выделение всех частиц подчинялось линейному кинетическому закону. Для нее было предложено объяснение, согласно которому слой продуктов реакции достиг постоянной толщины, а его разрушение и образование происходили с одинаковой скоростью.

В обсуждавшихся выше исследованиях единственным доказательством существования поверхностного слоя продуктов реакции или частично выщелоченного первичного минерала была скорость появления растворенных частиц в растворе. Петрович и др. [269], Бернер и Холдрен [27, 28] исследовали поверхность полевых шпатов (подвергавшихся искусственному или природному выщелачиванию) с помощью сканирующего электронного микроскопа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Последняя предназначена специально для изучения химического состава поверхностных слоев твердых тел. Эти исследования показали, что вторичные слои, предполагаемые Уолластом [349] и Хелгесоном [154], и обедненный слой Пачеса [260] не существуют. По-видимому, нет химического различия между поверхностью измененного полевого шпата и его внутренней частью. Если поверхностный слой, различающийся по составу, все-таки существует, то его толщина не может превышать нескольких десятков ангстрем и, следовательно, он будет слишком тонким, чтобы контролировать кинетику выделения ионов и кремнезема. Данные электронной микроскопии подтвердили отсутствие каких-либо видимых слоев вторичного вещества.

Холдрен и Бернер [168] дали другое экспериментальное подтверждение тому, что параболический кинетический закон растворения полевых шпатов *не* был следствием диффузии через слой продуктов реакции. Они показали, что процедура измельчения, использованная в более ранних экспериментах, приводила к образованию большого количества очень мелких частиц (менее 1 мкм). Если эти частицы удалялись (просеиванием, промыванием и травлением HF), то параболический кинетический закон не имел места. Растворение происходило по линейному кинетическому закону в течение всего времени исследований. Очень мелкие частицы менее устойчивы и, следовательно, более растворимы, чем большие, так как поверхностная энергия малых частиц составляет значительную часть суммарной свободной энергии всех частиц (в частицах размером более 1 мкм вклад поверхностной энергии в общую свободную энергию частицы обычно ничтожен). Поэтому в опытах мелкие частицы растворяются быстрее, и когда они исчезают, общая скорость растворения снижается; таким образом, скорость изменения измельченного полевого шпата должна снижаться со временем, хотя показатель степени, равный одной второй, количественного объяснения по этой модели не получил.

Участки кристалла, где структура поверхности нарушена (например, дислокации), также обладают более высокой энергией и, следовательно, более высокой растворимостью, чем основная масса кристалла. Такие участки могут постепенно удаляться при растворении, что также приводит к нелинейной кинети-

ке. Бернер и Холдрен [27, 28] показали, что растворение полевых шпатов в природных почвах и растворах $\text{HF} - \text{H}_2\text{SO}_4$ в лабораторных условиях привело к образованию хорошо различимых ямок травления, связанных, по-видимому, с дислокациями исходных полевых шпатов.

Хотя Бернер и Холдрен успешно объяснили наблюдаемую *скорость* растворения силикатов, однако предложенный ими механизм не дает прямого объяснения *стехиометрии* реакций. В экспериментах Бузенберга и Клеменси [57], а также Льюса и др. [229] катионы появлялись в растворе с более высокой скоростью, чем кремнезем. Это означает, что где-то должен существовать обогащенный кремнеземом остаточный материал. Поскольку осаждение обогащенной кремнеземом фазы при таких низких его концентрациях вряд ли возможно, по-видимому, нет более удовлетворительного объяснения, чем существование некоего обедненного катионами слоя на первичных зернах. Однако, если такой слой существует, это не означает, что диффузия через него должна контролировать скорость процесса.

Контрольные вопросы

1. Выведите уравнения для вычисления времени, необходимого для уменьшения первоначального количества вещества M_0 на 50%, если кинетика удаления является: а) кинетикой нулевого порядка по отношению к веществу; б) кинетикой второго порядка по отношению к веществу.

2. Докажите математически, что контроль скорости за счет диффузии через слой с постоянной толщиной ведет к линейному кинетическому закону. Обсудите предположения, которые при этом были сделаны.

3. Перечислите некоторые случаи (иные, чем упомянутые в главе), когда в природных условиях образуются метастабильные, а не устойчивые твердые фазы. Можете ли вы выдвинуть какую-либо модель для этих случаев?

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Berner R.A., 1978. Rate control of mineral dissolution under earth conditions. Am. J. Sci., 278., pp. 1235–1252.
- Pačes T., 1976. Kinetics of natural water systems. Interpretation of Environmental Isotope and Hydrochemical Data in Groundwater Hydrology. International Atomic Energy Agency, Vienna, pp. 85–108.
- Plummer L.N., D.L. Parkhurst and T.M.L. Wigley, 1979. Critical review of the kinetics of calcite dissolution and precipitation. Chemical Modeling in Aqueous Systems, ed. E.A. Jenne, Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 93, pp. 537–573.

Выветривание и химия вод.

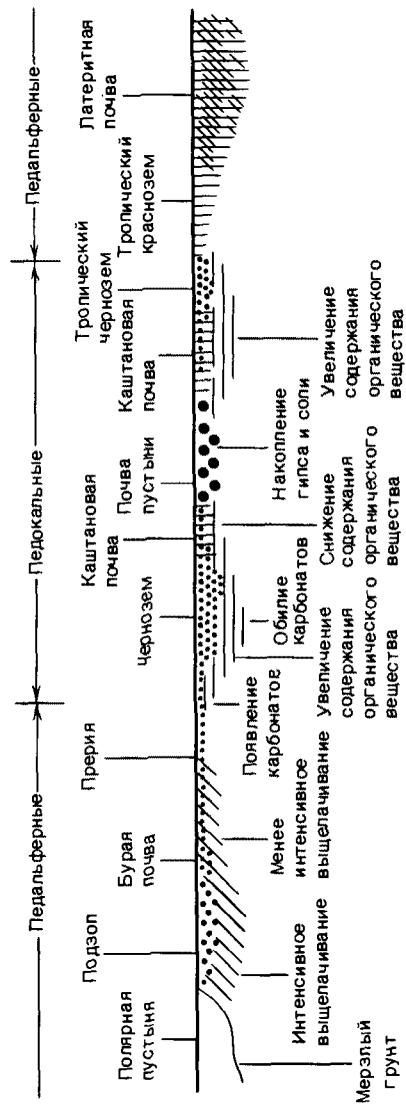
I. Принципы

ПОЧВООБРАЗОВАНИЕ

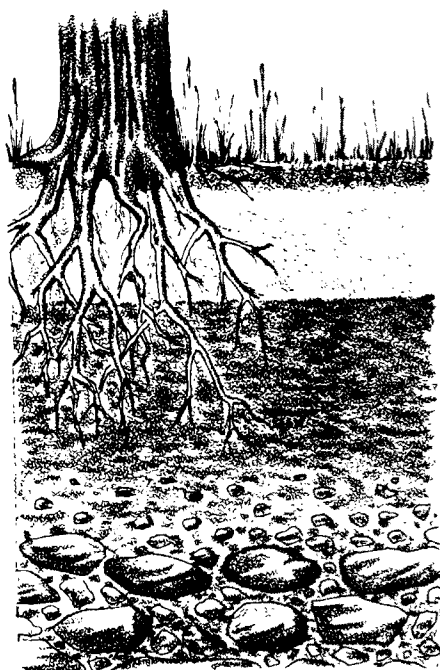
Химический состав большей части поверхностных и подземных вод является результатом взаимодействия дождевых вод с породами близ поверхности земли и особенно в почвенной зоне. Почвообразование представляет собой чрезвычайно сложный процесс, включающий участие растений, животных, микроорганизмов и неорганических процессов; здесь дается лишь очень краткий его обзор.

Почвы можно подразделить на две главные категории на основе гумидности/аридности среды, в которой они образуются (рис. 7.1). Там, где влаги достаточно, кальций, высвобождающийся из первичных минералов, переходит в раствор. Почвы, не содержащие карбонат кальция в составе твердой фазы, обычно обогащены алюминием и железом, в связи с чем называются красными или *педальферными* почвами (пед-почва плюс Al и Fe). В менее влажных климатических зонах, где влаги недостаточно для удаления всего кальция, в почвенной зоне происходит осаждение карбоната кальция, а образующиеся при этом почвы называются *педокальными*. Нередко карбонат кальция образует стяжения, называемые *калькретами* или *каliche*. В общем, чем засушливее климат, тем ближе калькреты к поверхности земли. Почвы восточной части Северной Америки и Западной Европы севернее Альп являются в основном педальферными, тогда как почвы Великих Равнин и юго-западной части США — преимущественно педокальными.

В умеренновлажных климатических зонах почвам обычно свойственны характерные горизонты (рис. 7.2). Непосредственно под поверхностным слоем, аккумулирующим органическое вещество (горизонт O), лежит грубозернистый слой, из которого выщелочены железо и алюминий (горизонт A). Ниже горизонта A расположен слой, в котором железо и алюминий накапливаются в виде тонкозернистых слабоокристаллизованных гидроокислов или глинистых минералов (горизонт B). Под горизонтом B залегают частично измененные коренные породы, образующие горизонт C. Процессом, при котором алюминий и железо в форме органических (особенно оксалатных) комплексов [135] удаляются из горизонта A, является, по-видимому, растворение. Осаждение этих элементов в горизонте B менее изучено; оно, по-видимому, обусловлено деструкцией органических комплексующих агентов бактериями. В тропических влажных климатических зонах накопление органическо-



Р и с. 7.1. Схематическое изображение типичных почв по разрезу от полюса к экватору [257].



Почвенные
горизонты

Горизонт О

Горизонт А
(зона выщелачивания)

Горизонт В
(иллювиальная зона)

Горизонт С
(частично
разрушенные и
неизменные
коренные породы)

Р и с. 7.2. Почвенные горизонты в условиях умеренного гумидного климата.

го вещества выражено слабее, а выщелачивание настолько интенсивно, что растворяется и выносится из почвы кварц. В итоге образуется почва, состоящая в основном из гидроокислов железа и алюминия. Если такая почва содержит относительно мало железа, она называется бокситной, в других случаях — латеритной.

В педокальных почвах процессы почвообразования характеризуются менее интенсивным выщелачиванием, в связи с чем наблюдается более слабое развитие почвенного профиля. Такие почвы обычно классифицируются по цвету (рис. 7.1), который определяется в основном количеством органического вещества в почве, а в очень аридных условиях — присутствием растворимых солей.

Тип почвы, образующийся в данном климате, сильно зависит от природы коренных пород, рельефа, растительности и времени, в течение которого протекал процесс почвообразования. Влияние некоторых из этих факторов рассматривается в гл. 8 в связи с их воздействием на химический состав воды.

При геохимическом изучении поверхностных вод обычно не учитывалась сложность почвенной зоны. Все, что обычно делалось, — это устанавливался тип реакций, которые должны были происходить между водой и породой, без

какого-либо упоминания о местах их локализации. В дальнейшем мы увидим, что реакции в почвах и водоносных горизонтах одинаково важны по своему влиянию на состав природных зон. Как упоминалось в гл. 3, специфическим продуктом биологической активности в почве является двуокись углерода, которая вносится в почвенную атмосферу в результате респирации растений и жизнедеятельности бактерий. Поэтому воды, просачивающиеся через почву, содержат обычно в 10 – 100 раз больше растворенной двуокиси углерода, чем дождевые воды. Эта двуокись углерода и является источником кислотности для большинства реакций выветривания.

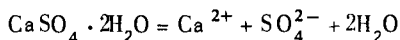
РАССМОТРЕНИЕ НА ОСНОВЕ БАЛАНСА МАСС

Расчет баланса масс — это не более чем баланс, учитывающий источники поступления в воду растворенных компонентов. Общее уравнение для поверхностных вод имеет вид:

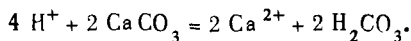
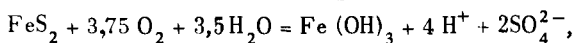
$$\begin{aligned} \text{порода} + \text{поступление из атмосферы} = \\ = \text{измененная порода} + \text{раствор.} \end{aligned}$$

Поступление из атмосферы включает воду, двуокись углерода, кислород и различные растворенные в воде вещества. Из атмосферы выпадают также сухие вещества, большая часть которых быстро растворяется последующим дождем. Состав дождевой воды очень разнообразен. Значительная часть содержащихся в ней солей поступает из океана в форме мелких частиц, образующихся из брызг морской воды. Другие компоненты приобретаются при взаимодействии с твердыми частицами в атмосфере, а наличие соединений серы и азота часто связано с атмосферными загрязнениями (гл. 1). В значительной части природных вод количество вещества, поступающее с дождями, невелико по сравнению с его поступлением при взаимодействии с породами.

Главная цель данного раздела состоит в том, чтобы показать, как химический состав поверхностных и подземных вод может быть связан с определенными реакциями изменения пород. Некоторые примеры весьма очевидны; высокие концентрации натрия и хлора обычно можно связать с растворением галита NaCl . Высокие концентрации кальция и сульфата объяснить сложнее. Они могут возникать при растворении гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или ангидрита CaSO_4 :



либо при окислении пирита FeS_2 и растворении кальцита:



Нет способов (за исключением, вероятно, изучения изотопов серы) разграничения этих альтернативных путей без исследования соответствующих пород.

Гаррелс и Маккензи [124] детально изучили вопрос о происхождении растворенных веществ в водах некоторых источников Сьерра-Невады (Калифорния и Невада), которые широко анализировались Фетом и др. [110]. Источники выходили из гранитных пород, варьирующих по составу от кварцевых диоритов до кварцевых микроклиновых гнейсов (объяснение названий минералов и пород дано в словаре). Преобладающими минералами были полевые шпаты и кварц, аксессуарными — роговая обманка и биотит. Отмечалась примерно одинаковая распространенность калиевого полевого шпата и плагиоклаза; среди плагиоклазов доминировал андезин. Каолинит был идентифицирован как главный продукт изменения первичных минералов, и, хотя наблюдались другие вторичные минералы, основная масса остаточного материала имела химический состав, близкий к составу каолинита.

Временные (существующие только часть года) и постоянные источники этого района рассматривались независимо друг от друга (табл. 7.1). У вре-

Т а б л и ц а 7.1. Средний химический состав вод временных и постоянных источников Сьерра-Невады (по Гаррелсу и Маккензи [124], с разрешения Американского химического общества)

Компонент	Временные источники		Постоянные источники	
	млн ⁻¹	моляльность × 10 ⁴	млн ⁻¹	моляльность × 10 ⁴
SiO ₂	16,4	2,73	24,6	4,1
Al	0,03	—	0,018	—
Fe	0,03	—	0,031	—
Ca	3,11	0,78	10,4	2,6
Mg	0,70	0,29	1,70	0,71
Na	3,03	1,34	5,95	2,59
K	1,09	0,28	1,57	0,40
HCO ₃	20,0	3,28	54,6	8,95
SO ₄	1,00	0,10	2,38	0,25
Cl	0,50	0,14	1,06	0,30
F	0,07	—	0,09	—
NO ₃	0,02	—	0,28	—
Общая минерализация	36,0		75,0	
pH	6,2 ^a		6,8 ^a	

^a Среднее значение.

Реакция (коэффициенты $\times 10^4$)	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	SiO ₂	Продукты (моль/л $\times 10^4$)
Первичные концентрации в водах источников	1,34	0,78	0,29	0,28	3,28	0,10	0,14	2,73	
Минус концентрации в снеговой воде	1,10	0,68	0,22	0,20	3,10	—	—	2,70	Поступление из породы
Обратный перевод каолинита в плагиоклаз									
Каолинит									Минус плагиоклаз
1,23 Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ + + 1,10 Na ⁺ + 0,68 Ca ²⁺ + + 2,44 HCO ₃ ⁻ + + 2,20 SiO ₂	0,00	0,00	0,22	0,20	0,64	0,00	0,00	0,50	1,77 Na _{0,62} Ca _{0,38} полево-шлат
Плагиоклаз									
1,77 Na _{0,62} Ca _{0,38} Al _{1,38} Si _{2,62} O ₈ + + 2,44 CO ₂ + 3,67 H ₂ O									
Обратный перевод каолинита в биотит									
Каолинит									Минус биотит
0,037 Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ + + 0,073 K ⁺ + 0,22 Mg ²⁺ + + 0,15 SiO ₂ + 0,51 HCO ₃ ⁻ = = 0,073	0,00	0,00	0,00	0,13	0,13	0,00	0,00	0,35	0,073 биот
Биотит									
KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂ + + 0,51 CO ₂ + 0,26 H ₂ O									
Обратный перевод каолинита в калиевый полево-шлат									Минус калиевый полево-шлат

Реакция (коэффициенты $\times 10^4$)	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	SiO_2	Продукты (моль/л $\times 10^4$)
$0,065 \text{ Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 +$ $+ 0,13 \text{ K}^+ + 0,13 \text{ HCO}_3^- +$ $+ 0,26 \text{ SiO}_2 =$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,13 калиевый полевой шпат
Калиевый полевой шпат $0,13 \text{ KAlSi}_3\text{O}_8 +$ $+ 0,13 \text{ CO}_2 + 0,195 \text{ H}_2\text{O}$									

^a Концентрации в моль/л $\times 10^4$.

менных источников расчетное P_{CO_2} составило $10^{-1,8}$ атм, что указывает на почвенную биоту как дополнительный источник CO_2 в почвенной атмосфере. Постоянные источники имели примерно такую же ΣCO_2 , что и временные, но более низкие значения P_{CO_2} в связи с тем, что в ходе реакций выветривания было превращено в HCO_3^- большее количество первоначальной H_2CO_3 .

Временные источники. Гаррелс и Маккензи [124] произвели расчет, чтобы показать, что происхождение растворенных компонентов в воде временных источников можно объяснить реакциями дождевой воды, содержащей CO_2 , с плагиоклазовым полевым шпатом и с небольшим количеством биотита и калиевого полевого шпата (табл.7.2). Сначала катионы и анионы, содержащиеся в снеговой воде, вычитались из растворенных веществ воды источников, чтобы определить поступление компонентов из пород. Затем в содержание HCO_3^- вводились небольшие поправки для получения точного баланса зарядов. После этого содержания Na^+ , Ca^{2+} , HCO_3^- и SiO_2 вычитались в пропорциях, необходимых для обратного перевода каолинита в плагиоклаз с использованием всего Na^+ и Ca^{2+} . Рассчитанный состав плагиоклаза оказался аналогичным составу плагиоклаза, наблюдаемому в породах. Далее, весь Mg^{2+} и соответствующие количества K^+ , HCO_3^- и SiO_2 вычитались, чтобы перевести каолинит в биотит. Оставшиеся небольшие количества K^+ , HCO_3^- и SiO_2 были использованы для пересчета каолинита на калиевый полевой шпат. Около 4% исходного количества SiO_2 остались необъясненными, что находится в пределах ошибки аналитических определений.

Баланс сошелся настолько хорошо, что не приходится сомневаться в том, что выбранные реакции выветривания реалистически воспроизводят природную систему. Можно сделать следующие общие выводы:

1. Реакции выветривания, приведенные в табл. 7.2, фактически учитывают весь растворенный SiO_2 . Следовательно, источником последнего является разрушение силикатов, а не растворение кварца.

2. Около 80% компонентов, заимствованных из пород, поступает в результате разрушения только плагиоклаза. Даже если в породах много калиевого полевого шпата, разрушение его невелико. В целом очевидно, что минералы пород, выветривающиеся наиболее легко, составляют непропорционально большую часть состава вод источников и рек. Такие минералы, как кварц и калиевый полевой шпат, накапливаются в виде твердых остатков и со временем удаляются физической эрозией.

Постоянные источники. Постоянные источники (табл. 7.1) представляют собой воды более глубокой циркуляции, которые длительное время находились в контакте с породами. Эти воды были менее кислыми, так как значительная часть первоначальной H_2CO_3 в ходе реакций с породами превратилась в HCO_3^- . Они характеризовались более высокими концентрациями ионов и растворенного кремнезема, чем воды временных источников. Интуитивно можно ожидать, что в разных средах должны протекать разные реакции выветривания. Это различие становится очевидным, если вычесть состав вод временных источников из состава вод постоянных источников (табл. 7.3). Отношение SiO_2 к Na^+ в разности было около 1 : 1, тогда как в водах временных источников — примерно 2 : 1. В связи с тем, что при изменении плагиоклаза до каолинита в раствор переходят SiO_2 и Na^+ в отношении 2 : 1 и что плагиоклаз является единственным реальным источником Na^+ , твердые продукты выветривания здесь должны быть иными, чем каолинит. В данном случае наиболее ве-

Т а б л и ц а 7.3. Влияние более глубокой циркуляции на состав вод источников Сьерра-Невады^а (по Гаррелсу и Маккензи [124], с разрешения Американского химического общества)

	SiO_2	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-
Постоянные источники	4,10	2,60	0,71	2,59	0,40	8,95	0,25	0,30
Временные источники	2,73	0,78	0,29	1,34	0,28	3,28	0,10	0,14
Приращение	1,37	1,82	0,42	1,25	0,12	5,67	0,15	0,16

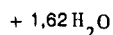
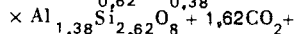
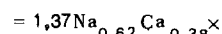
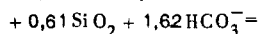
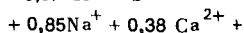
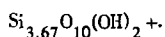
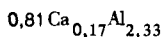
^а Результаты анализов представлены средними значениями (моль/л $\times 10^4$).

Т а б л и ц а 7.4. Реконструкция реакций выветривания при более глубокой циркуляции, источники Сьерра-Невады^a (по Гаррелсу и Маккензи [124], с разрешения Американского химического общества)

Реакция (коэффициенты $\times 10^4$)	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	SiO ₂	Измененные минералы и продукты (моль/л $\times 10^4$)
Исходные концентрации (постоянные источники минус временные источники)	1,25	1,82	0,42	0,12	5,67	0,15	0,16	1,37	
Удаление Ca ²⁺ = = SO ₄ ²⁻ и Na ⁺ = Cl ⁻	1,09	1,67	0,42	0,12	5,67	0,00	0,00	1,37	
Коррекция HCO ₃ ⁻ = = суммарный электрический заряд катионов	1,09	1,67	0,42	0,12	5,39	0,00	0,00	1,37	
Обратный перевод каолинита в биотит									
0,07 Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ ⁺ + 0,42Mg ²⁺ + 0,14 K ⁺ + + 0,28SiO ₂ + 0,98HCO ₃ ⁻ = = 0,14KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂ ⁺ + 0,98CO ₂ + 0,49H ₂ O	1,09	1,67	0,00	0,02	4,41	0,00	0,00	1,09	0,14 биотит 0,07 каолинит
Обратный перевод каолинита в лаггиоклаз									
0,26 Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ ⁺ + 0,235 Na ⁺ + 0,144 Ca ²⁺ + + 0,47SiO ₂ + 0,52HCO ₃ ⁻ = = 0,38 Na _{0,62} Ca _{0,38} × × Al _{1,38} Si _{2,62} O ₈ + 0,52CO ₂ + + 0,78H ₂ O	0,85	1,53	0,00	0,00	3,89	0,00	0,00	0,62	0,38 лаггиоклаз 0,26 каолинит

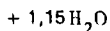
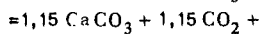
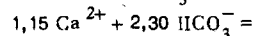
Реакция (коэффици- енты $\times 10^4$)	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	SiO ₂	Изменен- ные мине- ралы и про- дукты (моль/л $\times$ 10 ⁴)
--	-----------------	------------------	------------------	----------------	-------------------------------	-------------------------------	-----------------	------------------	--

Обратный перевод
смектита в лла-
гиоклаз



0,00 1,15 0,00 0,00 2,27 0,00 0,00 0,01 1,37 ллагио-
клаз
0,81 смектит

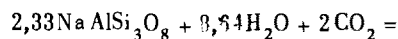
Осаждение CaCO₃



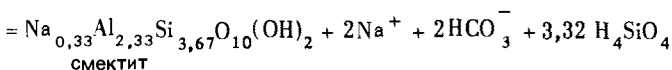
0,00 0,00 0,00 0,00 -0,03 0,00 0,00 0,01 1,15 кальцит

^a Концентрации в моль/л $\times 10^4$.

должен стать источником Na⁺, HCO₃⁻ и H₄SiO₄ в отношении 1 : 1 : 2. Превращение альбита в смектит (Na-бейделлит) при выветривании

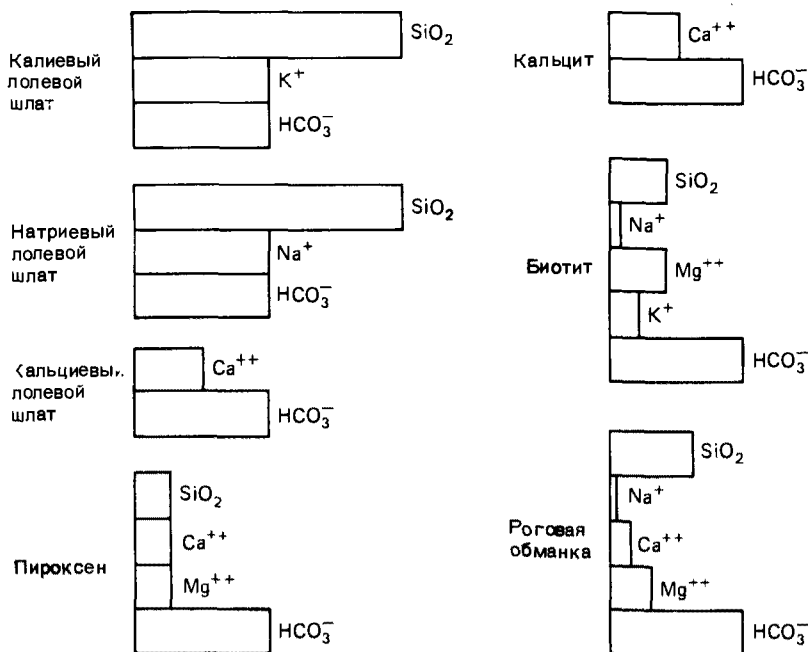


альбит



смектит

должно быть источником Na⁺, HCO₃⁻ и H₄SiO₄ в отношении 1 : 1 : 1,66. Аналогичные расчеты возможны и для других минералов, превращающихся при выветривании в каолинит или бейделлит, а результаты могут быть показаны графически несколькими способами (рис. 7.3 и 7.4).

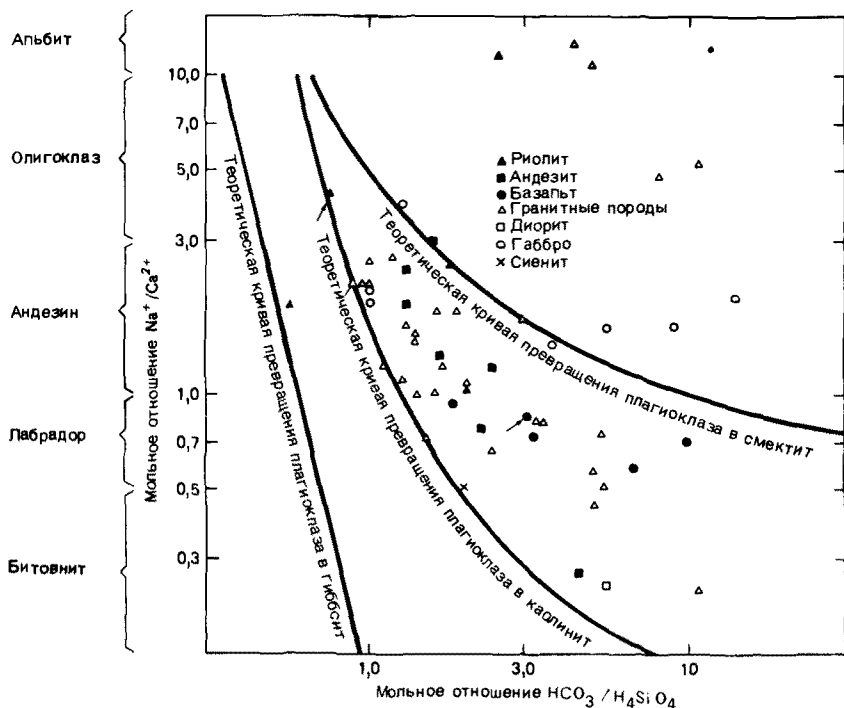


Р и с. 7.3. Расчетный состав вод, формирующийся при изменении различных силикатных минералов до каолинита. Состав дан в мольных отношениях растворенных веществ к HCO_3^- . Кальцит показан в связи с тем, что состав воды, обусловленный изменением анортита до каолинита, аналогичен составу, возникающему при непосредственном растворении кальцита. Составы биотита, роговой обманки и пироксена выбраны таким образом, чтобы они представляли составы типичных изверженных пород (по Гаррелсу [121]).

Состав воды, образующийся при изменении породы, представляет собой сумму результатов отдельных реакций выветривания. В благоприятных случаях можно рассчитать участие отдельных реакций в формировании состава конкретной воды (рис. 7.5). Этот подход обычно неэффективен там, где присутствует большое количество исходных минералов (например, в районах распространения низко- и среднеметаморфизованных пород) или где в воде отмечается высокое содержание сульфатов или хлоридов.

Тарди [316] использовал аналогичный подход для характеристики режимов выветривания в различных климатических районах. Он сделал следующие предположения:

1. Почти все ионы, присутствующие в водах гранитных пород, поступают за счет выветривания калиевого полевого шпата, плагиоклаза и биотита.
2. Все ионы K^+ , Na^+ и Ca^{2+} , высвобождающиеся при разрушении минералов, переходят в раствор.



Р и с. 7.4. Зависимость мольных отношений Na^+ к Ca^{2+} и HCO_3^- к H_4SiO_4 для вод, приуроченных к различным типам изверженных пород. Составы полевых шпатов, соответствующие отношениям $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ на ординате, показаны слева. Анализы вод на диаграмме располагаются в основном между теоретическими кривыми вод, состав которых генетически связан, с одной стороны, с изменением плагиоклаза до каолинита, а с другой — с изменением плагиоклаза до смектита (кальцевого бейделлита). Стрелка указывает на анализы вод риолитов и базальтов, которые были использованы в расчетах, иллюстрируемых на рис. 7.5. (по Гаррелсу [121]).

3. Весь Al_2O_3 , высвобождающийся при разрушении минералов, фиксируется во вторичных минералах.

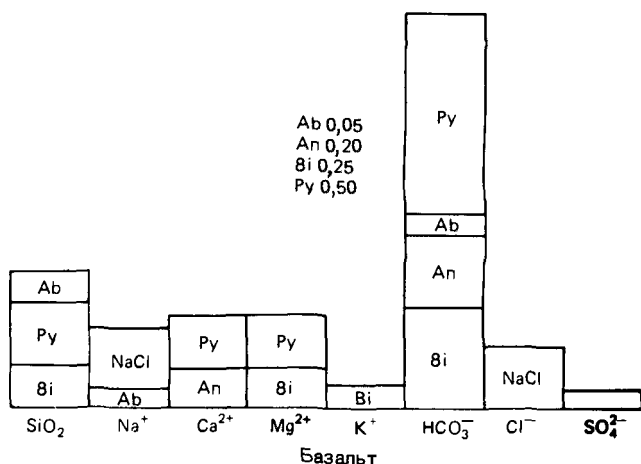
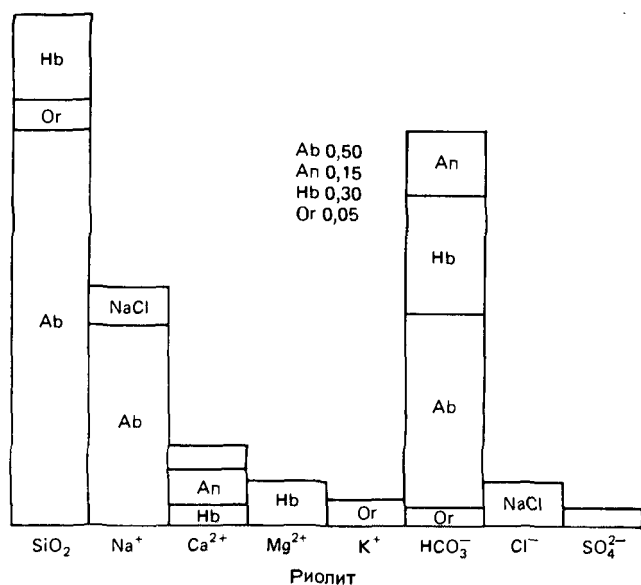
4. Часть SiO_2 , выделяющегося при разрушении минералов, переходит в раствор, а часть фиксируется во вторичных минералах. Доля зафиксированного кремнезема характеризует тип образуемого вторичного глинистого минерала и, следовательно, природу реакции выветривания.

Состав полевых шпатов, выраженный в форме окислов:

Калиевый полевой шпат K_2O Al_2O_3 6SiO_2

Альбит Na_2O Al_2O_3 6SiO_2

Анортит CaO Al_2O_3 2SiO_2



Р и с. 7.5. Реконструкция химического состава вод, приуроченных к риолитам и базальтам, путем комбинации составляющих, формирующихся при изменении отдельных минералов до каолинита. Эти реконструкции не всегда учитывают минералы, фактически подвергшиеся выветриванию, но они приемлемы, так как включают типичные породы и учитывают относительную реакционную способность разных минералов. Ab — альбит, An — анортит, Or — калиевый полевой шпат, Bi — биотит, Hb — роговая обманка, Py — пироксен (по Гаррелсу [121]).

Разрушение одного из этих полевых шпатов приводит к высвобождению K_2O , Na_2O и CaO сравнительно с Al_2O_3 в отношении 1:1. K_2O и Na_2O будут выделяться сравнительно с SiO_2 в отношении 1:6, а CaO — в отношении 1:2. Стехиометрия разрушения биотита, по существу, такая же, что и калиевого полевого шпата. В любой смеси этих трех полевых шпатов и в биотите

$$SiO_{2(высв)} = 6 K_{2O(высв)} + 6 Na_{2O(высв)} + 2 CaO_{(высв)},$$

$$Al_2O_{3(высв)} = K_{2O(высв)} + Na_{2O(высв)} + CaO_{(высв)}.$$

Из приведенных выше предположений следует, что все количество высвобождающихся K_2O , Na_2O и CaO будет переходить в раствор, а весь высвобождающийся Al_2O_3 будет фиксироваться во вторичных минералах. SiO_2 отчасти поступит в раствор, а отчасти зафиксируется.

$$SiO_{2(высв)} = SiO_{2(фикс)} + SiO_{2(раств)},$$

$$\begin{aligned} SiO_{2(фикс)} &= SiO_{2(высв)} - SiO_{2(раств)} = \\ &= 6 K_{2O(раств)} + 6 Na_{2O(раств)} + \\ &+ 2 CaO_{(раств)} - SiO_{2(раств)}. \end{aligned}$$

Отношение SiO_2 к Al_2O_3 во вторичных продуктах в этом случае равно

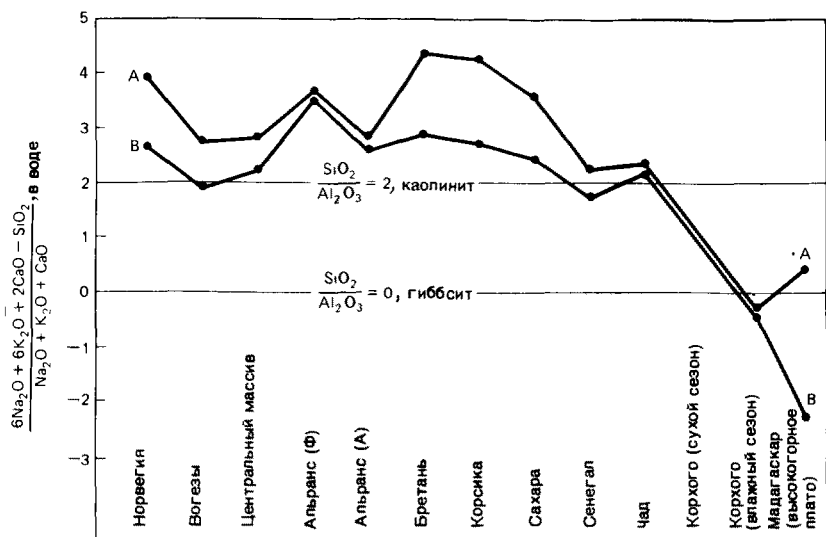
$$\begin{aligned} \frac{SiO_{2(фикс)}}{Al_2O_{3(фикс)}} &= \\ &= \frac{6 K_{2O(раств)} + 6 Na_{2O(раств)} + 2 CaO_{(раств)} - SiO_{2(раств)}}{K_{2O(раств)} + Na_{2O(раств)} + CaO_{(раств)}}. \end{aligned}$$

Таким образом, отношение SiO_2/Al_2O_3 в продуктах выветривания можно установить по составу воды. Этот подход был использован при изучении серии вод из гранитных пород Африки, Франции и Норвегии (рис. 7.6).

Подход Тарди дает удовлетворительное качественное соответствие между глинистыми минералами, предсказанными по составу воды, и минералами, реально наблюдаемыми в почвах, особенно с тенденцией к бокситизации (в тропиках). Имеется, однако, несколько ограничений.

1. Вторичные смектиты содержат наряду с Al и Si другие катионы. Это не должно создавать большой количественной проблемы, так как Al обычно является главным октаэдрическим катионом смектитов, образующихся при выветривании.

2. Источником растворенных веществ могут быть не только полевые шпаты и биотит, но и другие минералы.



Р и с. 7.6. Изменение молярного отношения $(6\text{Na}_2\text{O} + 6\text{K}_2\text{O} + 2\text{CaO} - \text{SiO}_2) / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO})$ в водах, приуроченных к гранитным породам от Норвегии до Мадагаскара. Кривая А построена по необработанным данным, а кривая В — с учетом поправок на соли, поступившие из атмосферы (по Тарди [316]).

3. Испарение, особенно в аридных климатических зонах, может вызвать осаждение кальцита или кремнезема (гл. 9). Если при этом какой-либо минерал образуется в значительных количествах, то предположения, на которых базировались расчеты, перестают быть правильными, а выводы — достоверными.

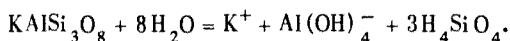
При рассмотрении метода баланса масс не упоминалось о биологических процессах. Если биота находится в стационарном состоянии, т.е. масса вновь образующейся биоты строго сбалансирована полным разложением ранее существовавшей растительности, то биологические процессы не сопровождаются выделением или потреблением какого-либо элемента и в расчетах баланса масс ими можно пренебречь. Однако в реальном мире биота никогда не находится в стационарном состоянии, особенно если период наблюдений краток. Биота влияет, по-видимому, на содержание тех элементов, которые активно концентрируются растениями (азот в форме нитрата и аммиака, фосфаты, калий); в озерах кальций может удаляться в виде карбоната, а кремнезем поглощаться диатомеями (микроскопическими растениями, состоящими из твердого аморфного кремнезема). Относительное значение неорганических и биологических процессов в балансе масс варьирует в зависимости от конкретной среды и рассматриваемых элементов. Обычно биологические процессы не прини-

мались во внимание при изучении главных элементов в обстановках, не нарушенных сельскохозяйственными или крупномасштабными лесозаготовительными работами.

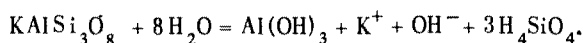
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ

В этом разделе анализируются химические равновесия между минералами и природными водами и делается попытка оценить, насколько природные воды могут рассматриваться как равновесные системы. Начнем с реакции калиевого полевого шпата и воды. Хелгесон и др. [155] подошли к этой проблеме как к примеру использования общих уравнений, выведенных Хелгесоном [151], для необратимого массопереноса. Главное предположение, на котором основывались расчеты, состояло в том, что между раствором и вторичными минералами непрерывно поддерживается химическое равновесие. Предполагалось также, что продуктами изменения минералов являются определенные твердые фазы с фиксированным составом. Более простое (хотя и менее общее) решение вопроса состоит в последовательном растворении в дистиллированной воде небольших количеств калиевого полевого шпата, причем после каждого его добавления система приходила в состояние химического равновесия. Происходящие в системе химические изменения могут быть наглядно показаны на диаграмме устойчивости, обсуждавшейся в гл. 5 (рис. 7.7).

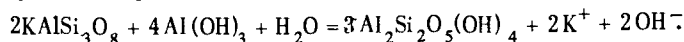
Сначала полевой шпат должен полностью раствориться:



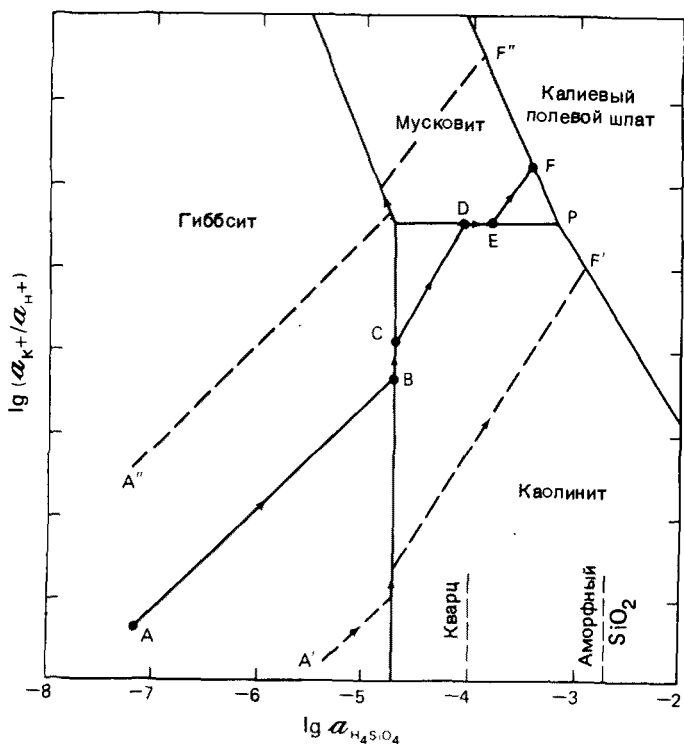
В какой-то момент (точка А на рис. 7.7) раствор станет насыщенным по отношению к гиббситу, и калиевый полевой шпат превратится в гиббсит:



Высвобождение K^+ , OH^- и H_4SiO_4 вызовет изменение состава раствора на отрезке АВ. В точке В раствор достигнет равновесия с каолинитом. Состав раствора не может выйти за пределы поля устойчивости гиббсита, пока последний остается в системе, поэтому дальнейшее добавление калиевого полевого шпата должно привести к реакции с ранее образованным гиббситом, продуктом которой является каолинит:

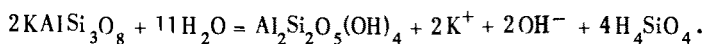


Другой анализ этой реакции состоит в том, что рассматривается реакция калиевого полевого шпата с водой, сопровождающаяся высвобождением ионов и H_4SiO_4 . Поскольку концентрация H_4SiO_4 в растворе не может увеличиваться в присутствии гиббсита, освобождающаяся H_4SiO_4 будет расходоваться на превращение гиббсита в каолинит. Состав раствора должен изме-

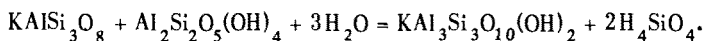


Р и с. 7.7. Возможные творетические варианты изменения состава раствора при реакции калиевого полевого шлата с водой. Числа на вертикальной оси намеренно не представлены, так как расположение деталей на диаграмме в значительной степени зависит от принятых величин свободной энергии, а надежных доводов в пользу какого-либо их выбора нет. Изменение состава раствора, отвечающее линии AF' , рассматривается в тексте, а линии $A''F''$ и $A''F'''$ лежат в пределах неопределенности существующих данных о свободных энергиях.

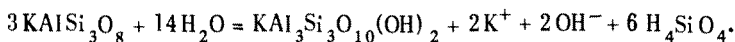
няться вдоль границы устойчивости гиббсит — каолинит, пока не будет использован весь гиббсит (точка С). Анализ рис. 7.7 наводит на мысль о том, что количество гиббсита, образовавшееся на длинном отрезке AB , не может быть израсходовано на коротком отрезке BC . Однако на графике в логарифмических координатах длины отрезков нельзя сравнивать столь простым образом. В точке С гиббсита уже нет, и раствор не удерживается в поле его устойчивости. С этого момента калиевый полевой шпат превращается в каолинит в соответствии с реакцией



В связи с полным высвобождением K^+ , OH^- и H_4SiO_4 состав раствора должен изменяться по диагонали через поле устойчивости каолинита. Дальнейшие изменения решающим образом зависят от величин свободных энергий, используемых в расчете положения границ полей устойчивости на рис. 7.7. Если величины свободных энергий соответствуют использованным при проведении сплошных линий, то состав раствора пересечет границу полей устойчивости каолинит — мусковит в точке D. С этого момента реакция принимает вид



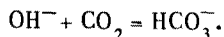
Эта реакция аналогична реакции на границе каолинит — гиббсит, и состав раствора будет изменяться вдоль границы каолинит — мусковит до тех пор, пока не израсходуется весь каолинит (точка E). После этого калиевый полевой шпат будет превращаться в мусковит:



Состав раствора должен перемещаться в точку F. В точке F раствор окажется в равновесии с калиевым полевым шпатом, и дальнейшие реакции станут невозможны. Единственным вторичным минералом в этой точке должен быть мусковит.

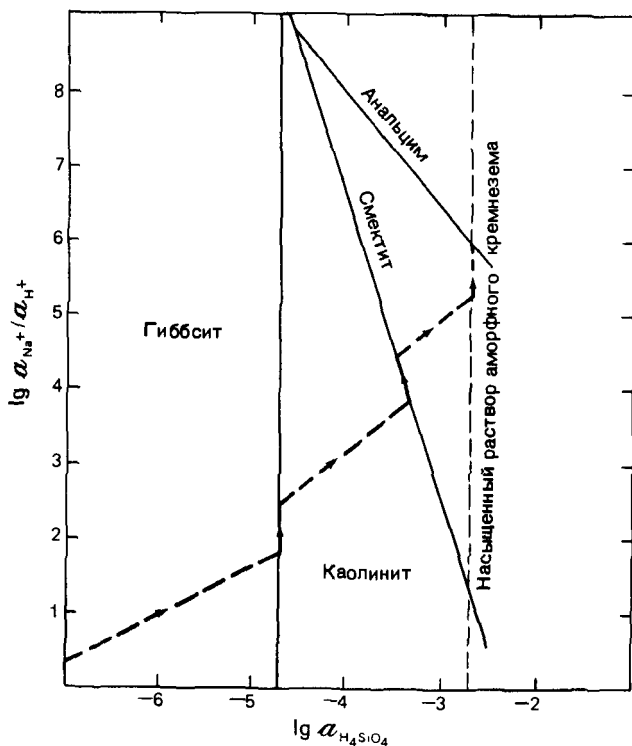
При несколько иных значениях свободных энергий рассматриваемых фаз (в пределах неопределенности существующих величин) состав раствора может достигнуть тройной точки P, прежде чем используется весь каолинит, или пересечь границу каолинит — калиевый полевой шпат, минуя поле мусковита.

В природных системах почти всегда присутствует CO_2 , поэтому вместо OH^- возникает ион HCO_3^- :



Это ограничивает увеличение pH, связанное с изменением полевого шпата, поэтому состав раствора на рис. 7.7 должен, вероятно, соответствовать пунктирной линии A'F'.

Изменение альбита (при тех же предположениях) происходит аналогичным образом в полях устойчивости гиббсита и каолинита (рис. 7.8). Линия изменения подойдет к границе каолинит — смектит (положение и наклон которой зависят от состава и свободной энергии, выбранной для смектита), а затем пересечет поле устойчивости смектита. Определение состава и свободной энергии "смектита", используемых в расчете, проблематично, так как природные смектиты имеют переменный состав и редко приближаются к идеализированному составу, который используется при расчетах. Все, что мы можем сделать, — это подобрать гипотетический состав и свободную энергию таким образом, чтобы рассчитанное поведение нашей идеализированной фазы возможно луч-



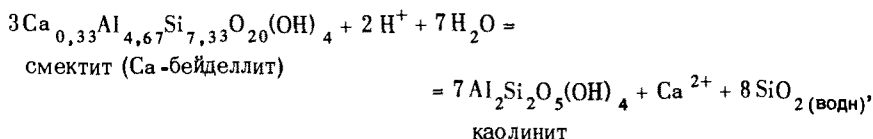
Р и с. 7.8. Предсказанное изменение состава раствора в ходе реакции альбита с водой при 25°C (по Хелгесону и др. [155]). Другие цеолиты, по-видимому, более устойчивые, чем анальцим, при высоких активностях кремнезема, но для них отсутствуют данные о свободных энергиях.

ше соответствовало поведению смектитов в природных системах. Изменение состава раствора, по-видимому, достигнет линии насыщения аморфного кремнезема и затем пойдет вверх вдоль этой линии, в поле устойчивости цеолита или альбита. Дальнейшие расчеты не имеют смысла, так как детальные соотношения устойчивости между альбитом, смектитом и различными цеолитами в достаточной степени не известны. В природных условиях верхним пределом подъема линии насыщенного раствора аморфного кремнезема будет, по-видимому, растворимость карбоната натрия.

Если природные системы соответствуют модели, то можно ожидать, что воды, находившиеся в контакте с изверженными породами непродолжительное время, на диаграмме с осями $\lg(a_{M+}/a_{H+})$ и $\lg a_{H_4SiO_4}$ окажутся в левой, нижней ее части, а продуктом выветривания будет гиббсит или каолинит.

С увеличением времени контакта изменение состава воды на диаграмме должно идти по диагонали через границу каолинит — смектит. При дальнейшем изменении состава образуется смектит, а не каолинит. Детальное количественное описание этой модели применительно к выветриванию пород дали Фриц [114] и Фриц и Тарди [115].

Состав вод источников Сьерра-Невады, изучавшийся Фетом и др. [110] и Гаррелсом и Маккензи [124], по-видимому, хорошо согласуется с предсказанным. Приведенные выше рассуждения, основанные на балансе масс, показали, что краткое взаимодействие, отражением которого являются временные источники, приводит к образованию одного каолинита, тогда как более продолжительное взаимодействие, нашедшее отражение в постоянных источниках, завершается образованием как каолинита, так и смектита. Гаррелс и Маккензи проверили гипотезу о контролирующей роли равновесия, рассмотрев реакцию

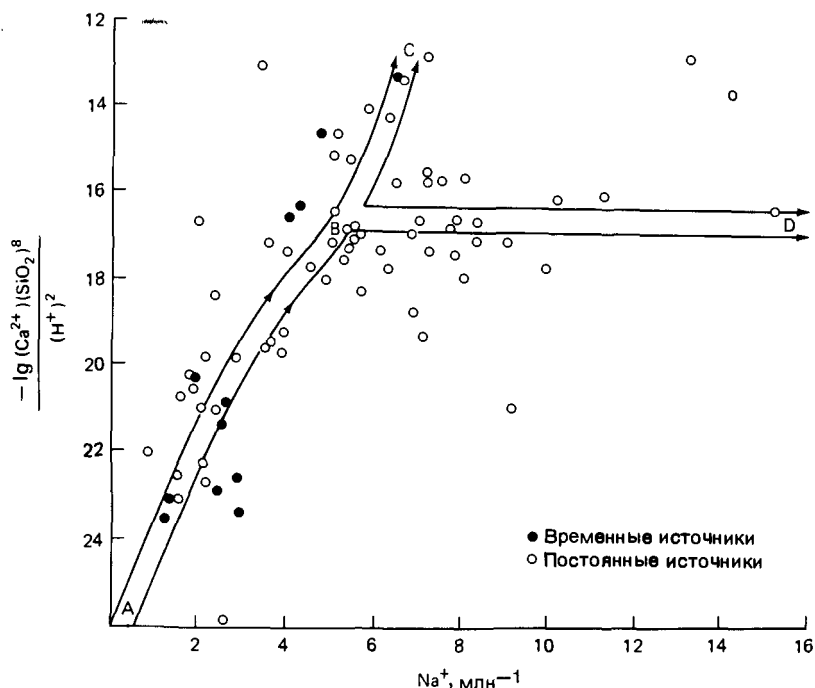


для которой показателем состояния является отношение

$$Q = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{SiO}_2}^8}{a_{\text{H}^+}^2}.$$

Воды, находящиеся в равновесии с каолинитом и смектитом, должны обладать постоянной величиной этого отношения, равной константе равновесия. Воды, насыщенные относительно каолинита, но не насыщенные относительно смектита, должны иметь меньшую величину этого отношения, чем константа равновесия. Истинные значения величины отношения для вод источников Сьерра-Невады показаны на рис. 7.9. Если бы единственным процессом в закрытой системе (с постоянной ΣCO_2) был процесс изменения до каолинита, то точки располагались бы вдоль линии ABC. Если бы равновесие поддерживалось одновременно с каолинитом и смектитом (когда смектит устойчив), то точки располагались бы вдоль линии ABD. Разброс точек на рис. 7.9 довольно значителен. Гаррелс и Маккензи пришли к следующему заключению.

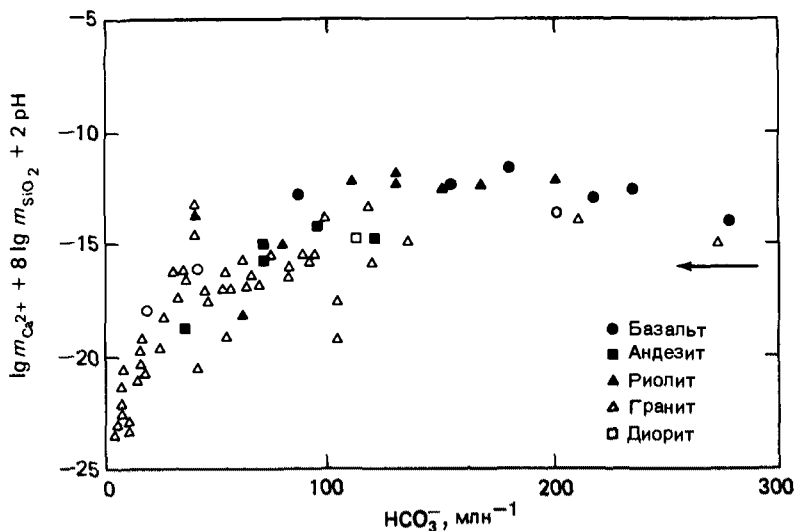
Несмотря на разброс, ясно, что временные источники преобразуют полевой шпат преимущественно в каолинит и что многие постоянные источники (хотя они эволюционируют в сторону образования каолинита) имеют состав, свидетельствующий о задержке эволюции в указанном направлении и о возможности контроля на основе равновесия с обеими фазами.



Р и с. 7.9. Зависимость показателя состояния реакции кальцевый бейделлит — каолинит от концентрации Na в водах источников Сьерра-Невады. Стрелка ABC соответствует эволюции состава воды, вычисленного для реакции изменения плагиоклаза ($\text{Na}_{0,62}\text{Ca}_{0,38}$) до каолинита в закрытой системе с исходной концентрацией растворенной CO_2 0,0006 моль/л. Стрелка ABD представляет собой ожидаемую эволюцию состава воды, если она контролируется двухфазным равновесием каолинит — смектит (по Гаррелсу и Маккензи [124]).

Если это верно (что следует рассматривать только как предварительное заключение), то верхние пределы содержания кремнезема во многих природных водах, далеких от насыщения аморфным кремнеземом (115 млн^{-1}), могут надежно контролироваться равновесием между водой и различными силикатными фазами. Это, конечно, не означает, что контролирующие твердые фазы хорошо окристаллизованы и представляют собой легко диагностируемые вещества, однако существует определенная взаимосвязь между водами и твердыми алюмосиликатами. Последние к тому же заметно отличаются друг от друга по составу, который не является отражением только прогрессирующей адсорбции и изменений, сопутствующих изменению состава воды.

Гаррелс [121] нанес на сходный график большое число точек, представляющих собой опубликованные результаты анализа вод, приуроченных к поро-

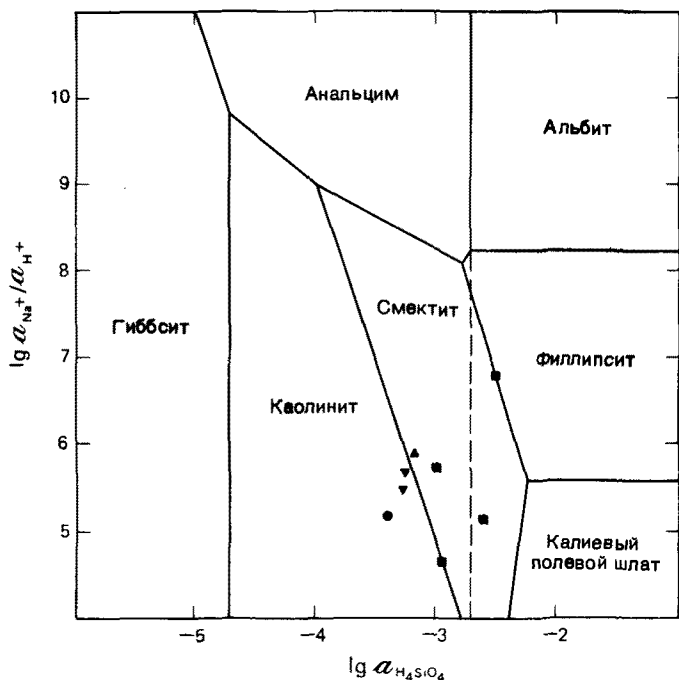


Р и с. 7.10. Зависимость логарифмов показателей состояния реакции (показывающих степень реакции) каолинит – смектит от концентрации HCO_3^- для вод, приуроченных к различным изверженным породам. Верхний приблизительно горизонтальный ряд точек отражает контроль реакции за счет равновесия с каолинитом и смектитом. Стрелка показывает положение линии BD на рис. 7.9.

дам различного литологического состава, и получил более убедительную картину (рис. 7.10). Суть идеи в том, что граница каолинит – смектит является пределом для состава значительной части природных вод. Однако следует отметить, что положение этой границы и, следовательно, свободная энергия образования смектита логически установлены по распределению точек на графиках типа показанных на рис. 7.9 и 7.10.

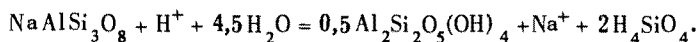
Автор [83] показал, что точки, характеризующие состав значительной части вод из районов распространения андезитов в Мексике, располагаются на диаграмме очень близко к границе устойчивости каолинит – смектит (рис. 7.11). Река, анализу воды которой соответствует точка ниже названной границы, находится в области более интенсивных дождей, где каолинит является главным глинистым минералом почв. Пробы вод, попадающие в поле устойчивости смектита (возможно, цеолита), были взяты из источников, дренирующих горизонт высокопористых и реакционноспособных вулканических пеплов. Другие примеры термодинамического подхода рассматриваются в гл. 8.

Пачес [259, 260] использовал для изучения равновесности и неравновесности подземных вод гранитных массивов несколько иной подход. Для выражения своих результатов он ввел показатель неравновесности I , который



Р и с. 7.11. Составы вод бассейна Рио-Амека, Мексика, нанесенные на диаграмму устойчивости системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, построенную для $\lg(a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+})$ ([165]; по Драйверу [83]).

представляет собой логарифм отношения показателя состояния реакции Q к константе равновесия $K_{\text{равн}}$ данной реакции. Рассмотрим, например, реакцию превращения альбита в каолинит:



Q и $K_{\text{равн}}$ определяются выражением

$$\frac{a_{\text{Na}^+} \cdot a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}^2}{a_{\text{H}^+}},$$

а показатель неравновесности реакции альбит — каолинит $I_{\text{альб.} - \text{као}}$ выражается следующим образом:

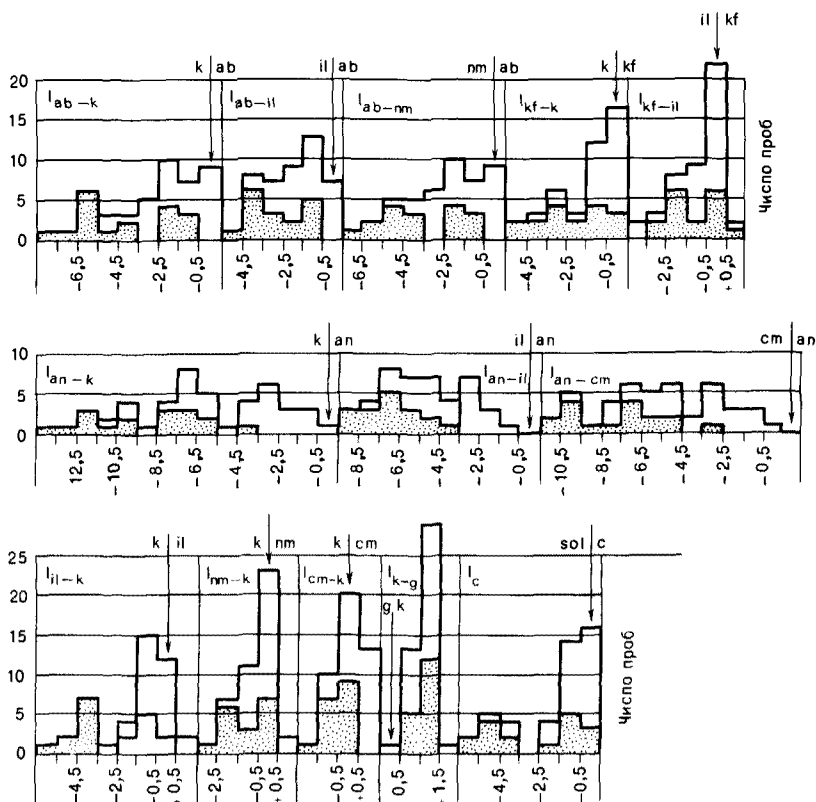
$$I_{\text{альб.} - \text{каоит}} = \lg \left[\frac{(a_{\text{Na}^+} \cdot a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}^2 / a_{\text{H}^+}) \text{ in situ}}{K_{\text{равн}}} \right] =$$

$$= \lg a_{\text{Na}^+} + 2 \lg a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} + \text{pH} - \lg K_{\text{равн}}.$$

Аналогичный показатель неравновесности можно вычислить для любой пары минералов. Этот показатель можно рассматривать как количественную характеристику удаленности состава воды от определенной границы устойчивости на диаграммах, подобных изображенным на рис. 7.7 и 7.8. Дополнительным преимуществом показателя является возможность использования его в многокомпонентных системах, которые нельзя наглядно изобразить на двухмерной диаграмме. Недостаток такого подхода состоит в том, что он должен основываться на определенных предположениях, касающихся стехиометрии реакций и термодинамических данных, что исключает возможность учета неопределенностей, свойственных и стехиометрии, и значениям свободной энергии.

Распределение показателей неравновесности для вод Богемского массива в Чехословакии (заштрихованные участки) и других районов мира показано на рис. 7.12. Пачес рассматривал значения показателей неравновесности менее $\pm 0,5$ как свидетельство равновесия, а более высокие — как значительные отклонения от равновесия. Почти все показатели для минеральных пар анортит — и альбит — глинистые минералы были отрицательными, что указывает на неустойчивость плагиоклазовых полевых шпатов по сравнению с глинистыми минералами. Пары калиевый полевой шпат — каолинит и калиевый полевой шпат — иллит довольно близки к равновесию. Гиббсит и иллит обычно неустойчивы относительно каолинита. Некоторые воды равновесны относительно кальцита, другие же не насыщены. Примерно половина вод, по-видимому, находится в равновесии с каолинитом плюс Na- или Ca- смектит.

Представляется, что состав многих природных вод приблизительно соответствует составу, который следует ожидать, исходя из равновесия со вторичными глинистыми минералами. Воды редко достигают равновесия с первичными минералами изверженных пород, за исключением, может быть, калиевого полевого шпата. Необоснованно ожидать установления полного равновесия между вторичными глинистыми минералами и раствором. Если глинистый минерал образуется с конечной скоростью, то по отношению к нему требуется некоторая степень пересыщения. Хотя pH речных вод варьирует в течение суток вследствие процессов фотосинтеза и разложения, не следует думать, что днем смектит образуется из каолинита, а ночью последний переходит в смектит. Необходимо осознать также, что существует большая неопределенность в установлении точного положения границы устойчивости каолинит — смектит, а предположение о наличии равновесия в природных системах существенно



Р и с. 7.12. Распределение показателей неравновесия для систем, состоящих из подземных вод, двух алюмосиликатов, гиббсита или кальцита. Стрелки показывают равновесные величины, а символы по обеим их сторонам — устойчивые фазы. ab — альбит, kf — калиевый полевой шпат, an — анортит, k — каолинит, il — иллит, nm — натриевый смектит, cm — кальциевый смектит, g — гиббсит, c — кальцит, sol — раствор. Заштрихованные колонки представляют собой воды Богемского массива в Чехословакии (по Пачесу [259]).

влияет на выбор "верного" положения границы. Наконец, как было установлено в гл. 5, фактически невозможно определить, находится ли данный алюмосиликат в равновесии с данной водой, если точно не известно, содержится ли в воде растворенный алюминий.

СТАТИСТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ

Третьим подходом при изучении химического состава природных вод является исследование статистических связей между растворенными в водах компонентами и такими параметрами среды, как литология, климат, рельеф, население. Статистическая связь не устанавливает каких-либо причинно-следственных соотношений, но она часто представляет данные таким образом, что появляется возможность сделать выводы о наличии таких соотношений. Рассмотрим простой пример: многочисленные анализы речных вод некоего района могут указывать на сильную связь Ca^{2+} и SO_4^{2-} . Возможный вывод состоит в том, что оба иона генетически связаны с одним и тем же источником — гипсом. Вывод этот может оказаться ошибочным, так как пирит, ассоциирующийся с кальцитом, дает такой же эффект. Однако если географическое распространение вод с высоким содержанием Ca^{2+} и SO_4^{2-} хорошо коррелируется с геологическими образованиями, содержащими гипс, то причинно-следственное соотношение может считаться (хотя и не безусловно) установленным.

Описанный выше тип связи можно обнаружить при внимательном изучении аналитических данных или же его можно показать статистически на основе простого *корреляционного анализа*. В последнем случае вычисляются коэффициенты корреляции для всех возможных пар переменных (не только для химических переменных, но и для таких геологических переменных, как содержание (в %) гипса в водосборном бассейне). Коэффициент корреляции выражает численно степень статистической связи двух переменных. Величина $+1$ означает, что две переменные идеально коррелируются; величина 0 свидетельствует о полном отсутствии корреляции (т.е. о полной независимости переменных); величина -1 указывает на идеальную отрицательную корреляцию (увеличению одной переменной соответствует уменьшение другой). Будет ли коэффициент корреляции, абсолютная величина которого меньше единицы, статистически значимым или нет, зависит от природы данных; не существует общего произвольного значения (например, $0,5$), выше которого корреляция значима, а ниже нет.

Интерпретация данных возможна также с помощью *множественного регрессивного анализа*. Модель множественной регрессии предполагает, что *зависимая переменная* Y (например, концентрация SO_4^{2-} в речной воде) является функцией нескольких *независимых переменных* $X_1, X_2, X_3, \dots$ (например, содержания (в %) гипсоносных пород в водосборном бассейне, количества осадков, плотности населения). В случае трех независимых переменных

$$Y = a + bX_1 + cX_2 + dX_3,$$

где a, b, c и d — коэффициенты, определяемые по имеющимся данным. Программа множественной регрессии сводится к вычислению "наилучших" оценок значений a, b, c и d и нормализации этих коэффициентов для установления

доли дисперсии зависимой переменной, "объясняемой" влиянием каждой независимой переменной. Если между зависимыми и независимыми переменными предполагается нелинейное соотношение, то зависимые переменные до вычисления множественной регрессии могут быть преобразованы (например, в логарифмы).

В геохимии наиболее широко используется *R*-метод факторного анализа, особенно в случаях, когда между переменными не могут предполагаться какие-либо соотношения. Превосходное изложение факторного анализа применительно к геохимическим проблемам дали Клован [208] и Йореског и др. [195]. Основной целью *R*-метода факторного анализа является нахождение такого небольшого по количеству набора "факторов", которые "объясняют" дисперсию большого числа аналитических данных. Предположим, что у нас есть матрица данных, содержащая *N* переменных (например, концентрации растворенных или суспендированных веществ, расходов и т.д.), определенных в *n* образцах предположительно из разных мест. (Исходные данные иногда переводят в логарифмическую форму, чтобы включить их в программу факторного анализа; теоретически это желательно в тех случаях, когда первичные данные имеют логнормальное, а не нормальное распределение, как это часто бывает с геохимическими данными и данными о других природных явлениях). Матрица данных имеет следующую форму:

	Образец 1	Образец 2	...	Образец <i>n</i>
Переменная 1	$d_{1,1}$	$d_{1,2}$		$d_{1,n}$
Переменная 2	$d_{2,1}$	$d_{2,2}$		$d_{2,n}$
Переменная 3	$d_{3,1}$	$d_{3,2}$		$d_{3,n}$
...	...	...		...
...	...	...		...
Переменная <i>N</i>	$d_{N,1}$	$d_{N,2}$		$d_{N,n}$

Здесь $d_{1,2}$ может, например, представлять концентрацию Na^+ (переменная 1) в образце 2 и т.д.

В общем случае переменные в такой группе данных взаимно коррелируют, но эту корреляцию трудно обнаружить, а сами данные трудно интерпретировать. Целью *R*-метода факторного анализа является сокращение переменных до меньшего числа "факторов", которые в дальнейшем могут быть интерпретированы. Факторы (термин "фактор" здесь используется в строгом математическом смысле; он не имеет смысла причинного фактора) объединяют в одну группу коррелируемые переменные, и, если они поддаются интерпретации, это означает, что они могут быть прямо или косвенно связаны с некоторым определенным источником или процессом.

Рассмотрение математических основ факторного анализа не входит в задачи нашей книги. Здесь дается лишь самое краткое их изложение, а для более детального ознакомления с ними читатель должен обратиться к упомянутым выше работам. Прежде всего переменные стандартизуются в соответствии с выражением

$$z_{i,j} = \frac{d_{i,j} - \bar{d}_i}{s_i},$$

где $\bar{d}_i$ и s_i — соответственно среднее арифметическое и стандартное отклонение всех $d_{i,j}$, $j = 1, n$. После этого преобразования среднее арифметическое каждой преобразованной переменной становится равным нулю, а стандартное отклонение — 1. Затем программа *R*-метода факторного анализа (для нее всегда требуется компьютер) выражает стандартизованные переменные через k факторов (число k , которое обычно значительно меньше n , выбирается, как правило, лицом, ведущим исследование):

$$z_1 = L_{1,1} \cdot f_1 + L_{1,2} \cdot f_2 + \dots + L_{1,k} \cdot f_k + e_1$$

$$z_2 = L_{2,1} \cdot f_1 + L_{2,2} \cdot f_2 + \dots + L_{2,k} \cdot f_k + e_2$$

$$\dots \dots \dots$$

$$z_N = L_{N,1} \cdot f_1 + L_{N,2} \cdot f_2 + \dots + L_{N,k} \cdot f_k + e_N,$$

где $f_1, f_2, \dots$ — факторы, являющиеся общими для всех переменных, e (называемый иногда единичным фактором) характеризует ту часть дисперсии каждого z , которая не объясняется общими факторами. Математически при $k = n$, т.е. когда имеется столько факторов, сколько образцов, e будет равна нулю. Обычно выбирается такое значение k , которое значительно меньше n ; в этом случае значение e является мерой того, насколько хорошо или плохо каждая переменная описывается рядом выбранных факторов. Коэффициент $L_{i,j}$ называется *нагрузкой* фактора j относительно переменной i . Нагрузки, таким образом, являются мерой связи каждого фактора с данной переменной. Численные их значения могут изменяться в пределах от +1 до -1. Если две нагрузки относительно одного и того же фактора имеют одинаковый знак, то переменные коррелируются положительно; если же они имеют разные знаки, переменные коррелируются отрицательно. Знак нагрузки (т.е. "+" или "-") значения не имеет.

Математически выбор группы факторов не является единственно возможным, поэтому компьютеру необходимо задать некоторые критерии для вычисления "оптимальной" группы. Метод выбора факторов в соответствии с заданным критерием называется *вращением*. Наиболее часто используемое варимаксное вращение ведет к получению группы некоррелированных (ортогональных)

факторов, в которых каждая переменная имеет высокие нагрузки относительно одних факторов и нагрузки, близкие к нулю, относительно других. Иные критерии оптимизации могут привести к различным ортогональным группам факторов и к неортогональным, т.е. к *диагональным вращениям*, в которых факторы сами коррелируются. Попытка испытать различные вращения имеет цель найти "интерпретируемую" группу факторов, хотя понятие "интерпретируемый фактор" довольно субъективно.

Мера того, насколько хорошо дисперсия конкретной переменной описывается конкретной группой факторов, называется *коммунальностью*, которая для i -той переменной определяется выражением

$$\text{коммунальность} = \sum_{j=1}^k L_{i,j}^2.$$

Это та часть дисперсии i -той переменной, которая объясняется выбранными k факторами. В идеальном случае коммунальности для всех переменных должны быть близки к 1. Если факторный анализ прошел успешно, то k будет небольшим, коммунальность большой, а факторы будут легко сопоставляться с конкретными источниками или процессами.

Рассмотрим гипотетический пример, показывающий, как R -метод факторного анализа может работать практически. Предположим, что у нас есть 100 анализов проб воды из конкретного района, каждый из которых содержит данные о 15 элементах. Допустим, что состав вод обусловлен тремя источниками: выветриванием гранитных пород, выветриванием эвапоритов и выветриванием доломитов. Следовательно, каждая из 100 проб должна представлять собой смесь вод из этих трех источников, и всю дисперсию данных 100 анализов можно объяснить смешением вод в разных пропорциях. Если к этим данным применить R -метод факторного анализа, то выявятся три фактора, которые обуславливают всю дисперсию исходных данных. Один из факторов должен иметь высокие нагрузки относительно Cl^- и SO_4^{2-} , нулевые нагрузки для SiO_2 , HCO_3^- , K^+ и Mg^{2+} и промежуточные для Na^+ и Ca^{2+} . Второй фактор должен иметь высокие нагрузки для Mg^{2+} , нулевые для K^+ , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} и SiO_2 и промежуточные для Ca^{2+} и HCO_3^- . Третий фактор должен иметь высокие нагрузки для SiO_2 и K^+ , нулевые для Cl^- и SO_4^{2-} и промежуточные для Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ и HCO_3^- . Эти факторы легко интерпретируются с точки зрения указанных трех источников. Если начать именно с аналитических данных, то на основе факторного анализа можно провести предварительную идентификацию источников, но прежде чем сделать окончательные выводы, необходимо, по-видимому, проверить соответствие распределения состава вод с геологической картой.

В реальных ситуациях тремя факторами невозможно объяснить всю дисперсию данных. Можно лишь надеяться, что несколько факторов, которых значительно меньше, чем переменных, объясняют 90% дисперсии. Остальные 10% могут быть игнорированы как "шум". Обычно факторы, объясняющие значи-

тельную долю дисперсии, можно связать с конкретными источниками или процессами. Факторы, которые объясняют лишь малую долю дисперсии, как правило, не имеют явной связи с идентифицируемыми источниками или процессами.

Q-метод факторного анализа математически подобен R-методу, но его применяют для изучения соотношений между образцами, а не между переменными. Q-метод часто используется в седиментологии и значительно реже при изучении химического состава вод.

Примеры статистического подхода применительно к природным системам рассматриваются в гл. 8.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Garrels R.M. and F.T. Mackenzie*, 1971. *Evolution of Sedimentary Rocks*. W.W. Norton, New York, Chap. 6.
- Garrels R.M. and F.T. Mackenzie*, 1967. Origin of the chemical compositions of some springs and lakes. *Equilibrium Concepts in Natural Water Systems*. Am. Chem. Soc. Adv. Chem. Ser. 67, pp. 222–242.
- Plummer L.N. and W. Back*, 1980. The mass balance approach: application to interpreting the chemical evolution of hydrologic systems. *Am. J. Sci.*, 280, pp. 130–142.

Выветривание и химия вод.

II. Примеры

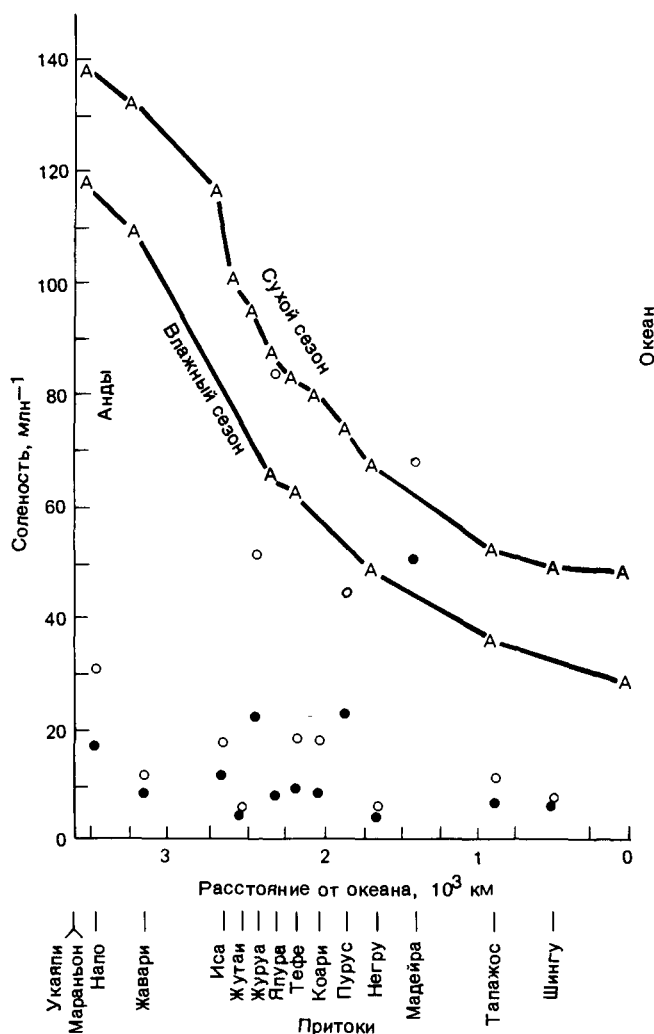
В данной главе суммируются по литературным данным результаты ряда исследований и делается попытка увязать их с принципами, рассмотренными в гл. 7. Каждое описание исследований сопровождается несколькими главными выводами, а общий обзор материалов представлен в конце главы.

СИСТЕМА АМАЗОНКИ, БРАЗИЛИЯ

Система Амазонки была обстоятельно изучена Гиббсом [129, 130, 131]. В статье [129] он исследовал факторы, контролирующие соленость, а также концентрацию и состав взвешенных веществ в водах этой речной системы. Амазонка — крупнейшая река земного шара, несущая в океаны приблизительно 18% общего стока. Она почти не подвержена влиянию деятельности человека. В пределах бассейна климат меняется от свойственного тропическим влажным лесам до арктических гор. Гиббс использовал множественный регрессивный и корреляционный анализы для установления связи между соленостью и взвешенными веществами вод 16 притоков и девятью параметрами природной среды: рельефом, температурой, осадками, относительным распространением вечнозеленой широколиственной растительности, а также пятью геологическими параметрами. С точки зрения статистики было бы желательно иметь более 16 объектов, тем не менее результаты весьма показательны. 78% дисперсии солености обусловлены рельефом, 4% — наличием основных пород в верховьях притоков и 3% — комбинированным влиянием других семи факторов. На преобладающее значение рельефа указывают имеющиеся данные (рис. 8.1). Средневзвешенная соленость воды восьми тропических рек составила всего 6 мг/л, так что, по существу, в низменной области происходит разбавление растворенных веществ, поступающих с Анд. Приблизительно 86% растворенных солей в устье Амазонки (36 мг/л) поступают с 12% общей площади бассейна, которые приходятся на горную область Анд. 82% взвешенных осадков в устье Амазонки поступают с тех же 12% площади бассейна.

Исследование Гиббса иллюстрирует некоторые основные принципы:

1. Если свежая порода не подвергается физическому выветриванию, то химическое выветривание становится очень медленным. Важное различие



Р и с. 8.1. Изменение солености вод Амазонки и ее притоков с удалением от океана. А — соленость воды в главном русле реки; светлые кружки — соленость вод притоков в сухой сезон года, темные кружки — то же во влажный сезон года (по Гиббсу [129], представлено Американским геологическим обществом).

между Андами и низменной частью бассейна состоит в том, что в Андах физическая эрозия постоянно удаляет твердые остаточные продукты выветривания, обнажая свежую породу для химического воздействия. На низменностях мощный слой вторичного материала (преимущественно гипс и као-

лини́т) эффективно изолирует коренные породы от проникновения дождевых вод. Это простое объяснение может быть осложнено недавним открытием значительных проявлений эвапоритов в высокогорных районах.

2. В областях с большим количеством осадков речные воды обычно очень разбавлены: отчасти потому, что вода движется по системе водотоков столь быстро, что имеет мало времени для реагирования с породой, отчасти же потому, что площади с большим количеством дождей имеют плотный покров растительности, который препятствует удалению продуктов выветривания.

СИСТЕМА РЕКИ МАККЕНЗИ, КАНАДА

Ридер и др. [281] изучили факторы, регулирующие неорганический состав поверхностных вод в бассейне Маккензи. Как и Амазонка, Маккензи дренирует большую часть континента и протекает по контрастирующим в физико-географическом отношении провинциям, включающим Скалистые горы на западе и Канадский щит на востоке. Воды из 101 пункта были проанализированы на 22 главных и второстепенных неорганических компонентов, что обеспечивает значительно большее число данных, чем использовал Гиббс при изучении Амазонки.

Использованный подход был строго статистическим. Прежде всего были исключены проба с высокой соленостью воды и восемь микроэлементов, которые не показали нормальное или логнормальное распределение. Остальные 14 переменных в виде концентраций были преобразованы в логарифмы и подверглись *Q*- и *R*-методам факторного анализа. *Q*-метод (наряду с другими особенностями) не показал какой-либо заметной группировки данных, и поэтому подходящим оказался *R*-метод.

R-методом установлено, что семь факторов ответственны за 91% дисперсии (табл. 8.1). Факторы показаны в виде диаграммы на рис. 8.2. Прямоугольные ячейки представляют факторы, а средняя линия образует нулевую отметку для переменных. Точки у вершин ячеек изображают высокие положительные нагрузки, а точки у основания — высокие отрицательные нагрузки.

Фактор 1 представлял продукты выветривания карбонатных пород и ассоциирующегося с ними гипса. Фактор 2, который, по существу, является *K*–*B*-фактором с умеренными нагрузками для *Na* и *F*, представлял выветривание иллита в глинистых сланцах. Фактор 3, являющийся, по существу, фактором кремнезема, не имел простого объяснения. Он не представлял кремнистые породы, но мог представлять породы, содержащие легкорастворимый кремнезем, или воды горячих источников. Фактор 4, нагрузка которого состояла лишь в органическом PO_4 , не был связан с геологическим источником. Фактор 5, который был, по существу, *Fe* – *B*-фактором с малой нагрузкой для *Na*, интерпретировался как выветривание глауконита. Фактор 6 был

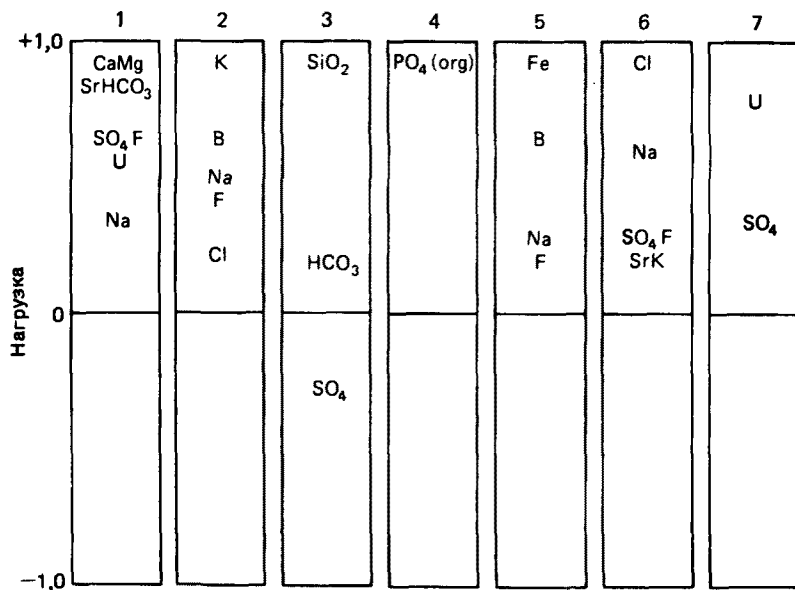
Т а б л и ц а 8.1. Факторная матрица химических данных о 100 пробах поверхностных вод бассейна реки Маккензи, Канада^а, для анализа *R*-методом с критерием "варимакс" [281]

Переменная	Фактор							Коммунальность
	1	2	3	4	5	6	7	
Na	0,335	0,517	0,057	-0,006	0,300	0,613	-0,054	0,852
K	0,082	0,910	-0,045	0,105	0,091	0,253	0,041	0,922
Mg	0,921	0,064	0,019	0,007	-0,068	0,111	0,176	0,901
Ca	0,936	0,143	0,055	0,056	0,069	0,012	0,163	0,933
Sr	0,881	-0,062	0,125	0,089	0,091	0,278	-0,013	0,889
B	0,180	0,643	-0,078	0,010	0,647	0,179	0,055	0,906
Fe	-0,142	0,125	0,190	0,179	0,911	0,023	0,018	0,934
U	0,575	0,030	0,055	0,080	0,024	-0,008	0,784	0,956
SiO ₂	0,198	-0,059	0,937	0,022	0,148	-0,099	0,030	0,954
F	0,673	0,405	-0,164	-0,079	0,205	0,331	-0,047	0,804
Cl	0,090	0,251	-0,126	0,005	-0,014	0,935	0,037	0,962
HCO ₃	0,889	0,117	0,230	0,016	-0,088	-0,142	0,116	0,896
SO ₄	0,699	0,147	-0,258	0,080	0,151	0,354	0,378	0,875
PO ₄ (орг)	0,062	0,071	0,022	0,978	0,148	0,013	0,040	0,990
Доля дисперсии (в %), обусловленная фактором								
	34,17	13,03	7,93	7,37	10,56	12,16	6,03	
Накопленная доля дисперсии (в %)								
	34,17	47,20	55,13	62,50	73,06	85,22	91,25	

^а значимые нагрузки выделены курсивом.

Na – Cl-фактором и интерпретировался как растворение эвапоритов на глубине. Фактор 7 имел высокую нагрузку для U, но, по-видимому, не был пространственно связан с известным урановым оруденением.

Второй анализ *R*-методом был выполнен с использованием факторов предшествующего анализа *R*-методом и некоторых параметров природной среды (табл. 8.2, рис. 8.3). Фактор 1 явно указывал на то, что взвешенный материал, мутность и органический PO₄ оказались сильнокоррелированными, что не удивительно, так как органический PO₄ был измерен в нефiltroванных пробах. Факторы 2 и 6 интерпретировались как продукты выветривания глинистых сланцев мелового возраста, факторы 3, 4 и 9 – как показатели того, что соленость в большой мере контролировалась эвапоритами и карбонатными минералами.



Р и с. 8.2. Графическое изображение факторов, полученных *R*-методом факторного анализа с критерием "варимакс", данных о химическом составе 100 проб поверхностных вод бассейна реки Маккензи, Канада (по Ридеру и др. [281]).

Т а б л и ц а 8.2. Факторная матрица физических свойств для анализа *R*-методом с критерием "варимакс" и факторные строки для 94 проб поверхностных вод бассейна реки Маккензи, Канада^a [281]

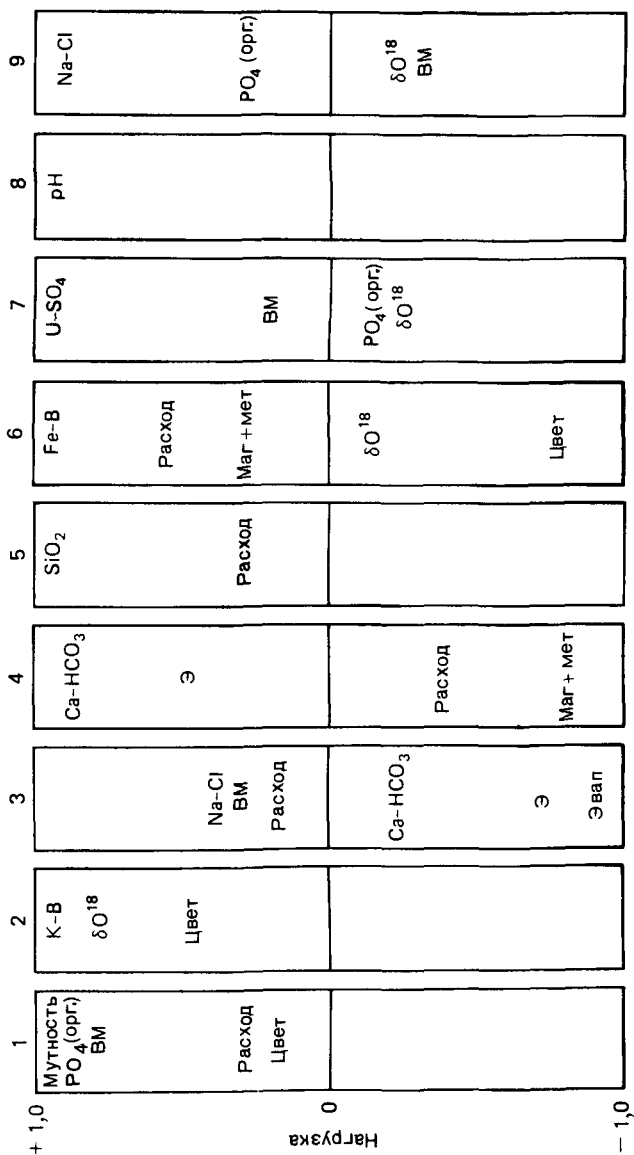
Переменная	Фактор									Коммунальность
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Электропр. водность	-0,182	0,048	-0,779	0,492	-0,072	-0,073	0,017	0,033	-0,196	0,935
pH	0,087	-0,001	-0,025	0,057	0,129	0,066	-0,065	0,970	0,036	0,979
Цвет	0,247	0,475	-0,099	0,019	0,199	-0,720	-0,012	0,085	-0,162	0,889
Мутность	0,924	-0,108	0,078	-0,025	0,003	-0,001	0,164	0,025	-0,150	0,922
Взвешенные вещества	0,827	-0,036	0,269	0,006	0,022	-0,010	0,225	0,188	-0,215	0,891
Расход	0,326	-0,161	0,258	-0,362	0,336	0,594	-0,035	-0,012	-0,181	0,845
δH ₂ ¹⁸ O(SMOW)	-0,036	0,796	0,190	-0,086	-0,140	-0,230	-0,254	-0,042	-0,210	0,861

Продолжение табл. 8.2.

Переменная	Фактор									Коммунальность
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Эвапориты (в %)	-0,086	-0,107	-0,916	0,064	0,011	-0,073	-0,031	0,032	-0,171	0,898
Магматические и метаморфические породы (в %)	-0,076	-0,155	-0,004	-0,835	-0,187	0,289	-0,107	-0,004	-0,156	0,881
Фактор 1 (Ca-Mg-Sr- HCO_3)	-0,073	-0,090	-0,289	0,880	-0,024	0,139	-0,071	0,045	-0,071	0,904
Фактор 2 (K-B)	-0,078	0,936	-0,068	0,113	0,084	-0,008	0,100	0,018	0,143	0,938
Фактор 3 (SiO_2)	0,007	-0,021	0,047	0,097	0,964	-0,034	0,010	0,129	-0,033	0,961
Фактор 4 (органический PO_4)	0,857	0,083	-0,105	-0,055	0,086	0,050	-0,201	-0,095	0,260	0,881
Фактор 5 (Fe-B)	0,035	-0,009	-0,016	-0,016	0,003	0,956	0,032	0,114	0,009	0,931
Фактор 6 (Na-Cl)	-0,124	-0,035	0,372	0,083	-0,055	0,057	0,014	0,069	0,856	0,906
Фактор 7 (U-SO_4)	0,113	-0,081	0,007	0,034	0,008	0,015	0,959	-0,060	-0,010	0,944
Доля дисперсии (в %), обусловленная фактором	15,84	11,47	11,74	11,93	7,37	12,27	7,10	6,48	6,82	
Накопленная доля дисперсии (в %)	15,84	27,31	39,05	50,98	58,35	70,62	77,72	84,20	91,02	

¹ Значимые нагрузки выделены курсивом.

Статья Ридера и др. иллюстрирует многие преимущества и недостатки статистического подхода. Объем данных, использованный при изучении (101 проба, 22 химические переменные, несколько геологических переменных), невозможно было бы обработать без такого подхода. Факторы, обнаруженные анализом,



Р и с. 8.3. Графическое изображение факторов из факторной матрицы физических свойств, полученной R-методом с критерием "варимакс", и факторов из предшествующего анализа R-методом (по Ридеру и др. [281]). Э — электропроводность; BM — взвешенный материал; Эвал — эвалориты; (Маг + мет) — магматические и метаморфические породы.

в большинстве своем слишком сложные, чтобы быть установленными при простом просмотре данных. Однако при статистическом изучении можно найти связи только между параметрами, выбранными в качестве исходных; в данном случае это были анализы вод и литология. Рельеф, например, не был включен, поэтому вывод Ридера о том, что соленость контролировалась литологией, а не рельефом, в действительности не обоснован. Литология и рельеф на изученной площади были хорошо скоррелированы. Биологические процессы могут оказывать сильное влияние на концентрации SiO_2 , K и микроэлементов, а окислительно-восстановительные процессы в реке могут быть значительно более важными в контроле концентраций Fe, чем исходная порода. Это не было обнаружено вторым факторным анализом, потому что в качестве исходных не использовались соответствующие природные параметры. В сущности невозможно включить количественную информацию о всех, возможно, значимых природных параметрах в такого рода исследование. Наконец, исследование показывает, что хотя анализ устанавливает факторы более или менее объективно, интерпретация последних как действительно контролирующих процессы является весьма субъективной.

ОПЫТНОЕ ЛЕСНИЧЕСТВО ХАББАРД-БРУК, НЬЮ-ГЭМПШИР

Опытное лесничество Хаббард-Брук, расположенное в Белых горах Нью-Гэмпшира на северо-востоке США, было местом детальных экологических исследований на протяжении более десяти лет [227]. Впервые собраны обширные данные за столь длительный период времени. Одним из важных выводов изучения Хаббард-Брука является то, что частое опробование в течение долгого времени необходимо для определения геохимического баланса с любой степенью достоверности. Поступление растворенных веществ из атмосферы и вынос в поверхностном стоке меняются во времени, поэтому единичная проба или даже пробы, отобранные в течение одного годового цикла, не могут быть представительными в качестве долговременных средних значений.

Дожди в лесничестве Хаббард-Брук являются кислыми со средним pH 4,1, а иногда до 3,0. Химически (табл. 8.3) они состоят из растворенных серной и азотной кислот с низким содержанием других солей. Кислоты представляют собой результат промышленного загрязнения, несмотря на то что лесничество находится в районе, достаточно удаленном от каких-либо крупных промышленных центров. Окислы серы и азота могут переноситься в атмосфере на значительные расстояния, поэтому дожди на большей части востока США и Канады в настоящее время кислые.

Воды, стекающие с территории лесничества Хаббард-Брук в виде поверхностного стока, представляют собой разбавленные растворы сульфата кальция с невысокими концентрациями Na, Mg и Al (табл. 8.3). Кислая дождевая вода нейтрализуется настолько, что свободная минеральная кислотность от-

Т а б л и ц а 8.3. Средние концентрации растворенных веществ в водах атмосферных осадков и поверхностного стока с ненарушенных водоразделов, Хаббард-Брук, Нью-Гэмпшир [227]

	Атмосферные осадки		Поверхностный сток	
	мг/л	мкмоль/л	мг/л	мкмоль/л
Ca ²⁺	0,17	4,2	1,65	41
Mg ²⁺	0,05	2,1	0,38	15,6
K ⁺	0,07	1,8	0,23	5,9
Na ⁺	0,12	5,2	0,88	38
Al ³⁺	—	—	0,23	8,5
NH ₄ ⁺	0,22	12,2	0,04	2,2
H ⁺	0,074	74	0,013	12,6
SO ₄ ²⁻	2,87	29,9	6,23	64,9
NO ₃ ⁻	1,43	23,1	1,93	31,1
Cl ⁻	0,51	14,4	0,54	15,2
HCO ₃ ⁻	—	—	1,62	26,6
SiO ₂	—	—	4,43	73,8

сутствует. Величина pH близка к 5, а концентрация HCO₃⁻ превышает концентрацию H⁺. Нейтрализация происходит в основном в момент, когда дождь падает на листья и ветви лесной кроны (рис. 1.8), однако катионы, замещающие H⁺, должны быть извлечены в конечном счете из пород, залегающих ниже. Отметим, что воды очень разбавлены; концентрации катионов и кремнезема составляют всего около 20% таковых в источниках Сьерра-Невады, рассмотренных в гл. 7. Возможно, что контакт между поступающей водой и свежей породой был относительно коротким.

Расчет химического выветривания проводился по разности между выносом реками и поступлением с атмосферными осадками. Дополнительный член был введен в расчет для учета увеличения биомассы лесной системы. Лес на площади лесничества был вырублен примерно за 55 лет до начала исследований, а биомасса, по данным наблюдений, увеличивалась и в период исследований. Было установлено, что катионы, вошедшие в состав биомассы, эквивалентны 57% катионов, вынесенных поверхностным стоком. Расчет баланса химического выветривания (табл. 8.4) включает переход элементов из пород в биомассу, а также переход элементов из пород в водные потоки.

Замечательной особенностью рассчитанной реакции выветривания является избирательная потеря кальция. Коренные породы на площади лесничества

Т а б л и ц а 8.4. Годовой баланс выветривания для водораздела Хаббард-Брук [227]

	Перенесенный в поверхностном стоке, т/км ² ^а	Включенный в биомассу, т/км ²	Всего т/км ²	Распространен- ный в коренной породе, %	Относитель- ная скорость выноса ^б
Ca ²⁺	1,16	0,95	2,11	1,4	100
Mg ²⁺	0,26	0,09	0,35	1,1	21
Na ⁺	0,56	0,02	0,58	1,6	24
K ⁺	0,10	0,61	0,71	2,9	16
Al ³⁺	0,19	0	0,19	8,3	2
SiO ₂	3,85	0	3,85	66	2

^а Метрические тонны на квадратный километр. ^б Процентное количество каждого элемента, содержащегося в породе и выносимого при выветривании, приведено к Ca²⁺ = 100%. Источником ионов может быть выветривание ледниковой морены, а не коренной породы.

представлены гранитами, сильнометаморфизованными породами и ледниковой мореней. Возможно, что незначительное количество кальцита, находящееся в этих породах (морена?), выветривается непропорционально его содержанию. Высокая величина отношения Са к На исключает выветривание плагиоклазового полевого шпата с образованием глинистых минералов как реального источника растворенного Са²⁺. Высвобождение К⁺ необычно велико по сравнению с другими катионами. Это может быть следствием неточности в оценке количества К, входящего в состав увеличивающейся биомассы, или может указывать на то, что там, где физическая эрозия минимальна, калиевый полевой шпат превращается в глины.

ПОНД-БРАНЧ, МЭРИЛЕНД

Брикер и др. [48], Кливс и др. [67] выполнили приходно-расходный анализ небольшого залесенного водораздела в Мэриленде. Коренные породы представлены глинистыми сланцами, в которых главными минералами являются кварц, плагиоклаз, мусковит, биотит и ставролит. В междуречьях коренные породы покрыты слоем сапролита мощностью от 12 до 25 м.

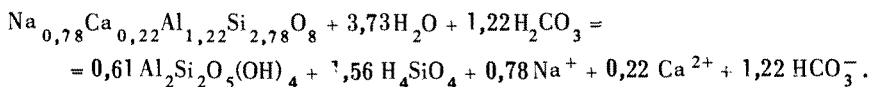
В отсутствие нарушений, вызванных деятельностью человека, перемещение взвешенного материала реками было невелико и составило в среднем 6,7 мг/кг, или 0,85 т/км² · год. Вынос осадков из небольшой части бассейна, нарушенного прокладкой подземного трубопровода, оказался в 38 раз больше.

Поверхностный сток бассейна составлял 19% поступающих атмосферных осадков; 38% растворенных веществ в водах поверхностного стока формировались из осадочных пород. Сульфат, большей частью промышленного происхождения, был преобладающим анионом в атмосферных осадках; H^+ и Ca^{2+} были главными катионами.

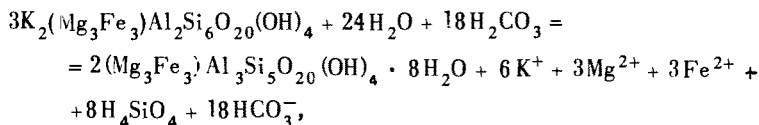
Концентрация растворенных твердых веществ в водных потоках варьировала во времени. Она была наиболее низкой зимой и ранней весной и наивысшей летом и ранней осенью. Согласно предложенному объяснению, возрастающая биологическая активность в летнее время повышала концентрацию CO_2 в почвенной воде, приводя к более быстрому выветриванию. Кратковременное увеличение K^+ , Ca^{2+} и HCO_3^- осенью объяснялось их высвобождением из вновь опавшей листвы. Химия водного стока во время паводка отличалась от химии меженного стока. Концентрации K^+ и Ca^{2+} были более высокими, а кремнезема и гидрокарбоната — менее высокими, что объяснялось выщелачиванием растворимых солей из деревьев, лиственной подстилки и почвенного горизонта А.

Анализы глинистых минералов сапролита показали, что плагиоклазы были изменены до каолинита, который иногда превращался в гиббсит. Биотит изменялся с образованием вермикулита, который отчасти превращался в каолинит. Мусковит оставался повсеместно в почвенном разрезе, но, по-видимому, также медленно преобразовывался в иллит¹ и каолинит. Изменение каолинита до гиббсита было связано с кварц-полевощпатовыми жилами в сланцах, которые, вероятно, служили легкопроницаемыми каналами для просачивающихся вод.

Химизм поверхностного стока был сопоставлен со специфическими реакциями выветривания путем процедуры, сходной с описанной Гаррелсом и Маккензи [124]. После поправки на атмосферные поступления весь Na^+ и весь Ca^{2+} были отнесены к превращению плагиоклаза в каолинит:



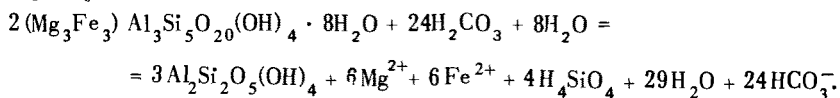
Далее, Mg^{2+} был отнесен к двум реакциям:



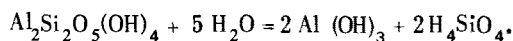
¹ Термин "иллит" (гл. 4) употребляется здесь для материала глинистой размерности, который дает отчетливый пик дифракции рентгеновских лучей высотой около 10 Å. Это не свидетельствует о специфическом химическом составе.

² Вермикулит представлен формулой, приведенной в оригинальной статье [67]. Она не соответствует точно формуле вермикулита, представленной в гл. 4.

вермикулит → каолинит



Соотношения двух реакций были согласованы для установления баланса K^+ . Наконец, оставшийся кремнезем был отнесен к превращению каолинита в гиббсит:



Превращением двух первичных минералов (плагиоклаза и биотита) в три вторичных (вермикулит, каолинит и гиббсит) можно объяснить наличие всех главных растворенных видов (табл. 8.5.).

Изучение водораздела Понд-Бранч, по-видимому, удовлетворяет всем принципам, установленным Гаррелсом и Маккензи [124] в Сьерра-Неваде. На диаграмме устойчивости минералов эти воды попадают в поле устойчивости

Т а б л и ц а 8.5. Расчет баланса масс для водораздела Понд-Бранч, Мэрипенд^a [67]

	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	HCO_3^-	SiO_2	Cl^-	SO_4^{2-}
Поверхностный сток + + статические запасы	4,74	3,98	4,45	2,17	31,8	24,6	6,30	17,8
Атмосферные осадки	2,13	1,68	3,16	1,04	3,2	1,0	6,30	17,8
Разность (поступление из пород)	2,61	2,30	1,29	1,13	28,6	23,6	0	0
Переход олигоклаза в каолинит	2,61		1,29		10,9	13,8		
Остаток	0	2,30	0	1,13	17,7	9,8	0	0
Переход биотита в вермикулит		2,30		0,72	7,2	4,7		
Остаток	0	0	0	0,41	10,5	5,1	0	0
Переход вермикулита в каолинит				0,41	10,5	1,4		
Остаток	0	0	0	0	0	3,7	0	0
Переход каолинита в гиббсит						3,7		
Остаток	0	0	0	0	0	0	0	0

^a Единицы выражены в кг/га · год.

каолинита вблизи границы гиббсита, что хорошо согласуется с наблюдаемыми реакциями минералов. Хотя баланс масс мог быть рассчитан без каких-либо противоречий с названными принципами, уместно предостерегающее замечание. Баланс масс составлялся с использованием идеализированных составов минералов, и для его выполнения необходимо подобрать определенные соотношения минералов. Было бы интересно сравнить валовой химический состав сапролита с составом, предсказанным расчетами, или составить баланс масс на основе валового состава сапролита. При таком расчете меньше переменных, которые можно изменить для получения хорошей сходимости, и он может иметь противоречия, показывающие, что геохимические процессы более сложны, чем любая из предложенных простых моделей выветривания.

КАСКАДНЫЕ ГОРЫ, ВАШИНГТОН

Рейнолдс и Джонсон [286] и Рейнолдс [284] детально изучили химическое выветривание в умеренной ледниковой обстановке на небольшой площади северной части Каскадных гор в штате Вашингтон. Изученная площадь имела среднюю абсолютную высоту 1970 м и была, по существу, лишена визуально наблюдаемой биологической активности. Среднегодовое количество атмосферных осадков было очень высоким, приблизительно 384 см/год. Коренные породы представлены мигматитами, метадiorитами, кварцевыми диоритами, базальтовыми и лампрофировыми дайками (названия пород объяснены в толковом словаре).

Воды на площади были разбавлены (табл. 8.6) и содержали в среднем около 15 мг/л растворенных веществ; из катионов доминировали кальций и магний. Хотя воды были разбавлены, дождевые осадки были столь обильны, что большое количество веществ выносилось в растворе. Фактически скорость химического выветривания, выраженная в виде массы, удаленной в растворенном виде с единицы площади в год, была почти в два раза больше средней скорости для Северо-Американского континента.

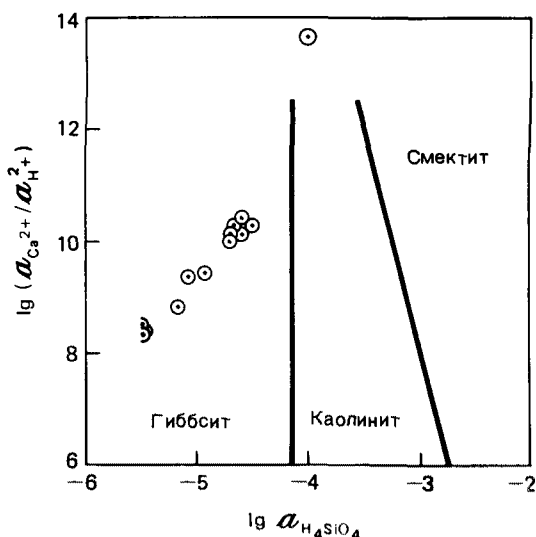
Формировались три различных типа глинистых минералов, каждый из которых был связан с определенным типом пород. Вермикулит или смешанослойный вермикулит-флогопит формировался на флогопитовых сланцах, сапонит (гл. 4) — на лампрофирах, а глина, формировавшаяся на кварцевом диорите, была по данным рентгенометрии в значительной степени аморфной с небольшой примесью вермикулита, гиббсита и лепидокрокита ($\text{FeO} \cdot \text{OH}$). Глина, образовавшаяся на кварцевом диорите, по химическому составу представляла собой железистый боксит.

Интересно рассмотреть, как данные этой необычной обстановки согласуются с принципами, рассмотренными в гл. 7. На диаграмме устойчивости $\lg(a_{\text{Ca}^{2+}}/a_{\text{H}^+}^2) - \lg a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$ (рис. 8.4) все точки попадают в поле гиббсита

Т а б л и ц а 8.6. Химические анализы (в мг/л) речных и озерных вод района Южных Каскадных гор (данные Рейнолдса и Джонсона [286]), за исключением анализов, в которых кремнезем не определялся

Проба	pH	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	M^{2+} ^а	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	SiO_2
Воды, вытекающие из кварцевых диоритов										
1		23		4,9		7,7	0,56	0,48	0,30	5,1
2		11,7		2,1		3,2	0,47	0,45	0,80	2,8
3		2,9		1,1		1,04	0,10	0,25	0,28	2,0
Воды, вытекающие из мигматитов и кварцевых диоритов										
4	6,5	1,9	1,2	0,1	1,02			0,06	0,23	<0,2
5	6,6	2,3	1,1	0,1		0,92	0,10	0,07	0,20	<0,2
6	6,6	3,2	1,3	0,06	1,32			0,06	0,27	<0,2
7	6,9	3,8	1,4	0,09		1,36	0,20	0,14	0,34	0,5
8	6,9	5,4	1,3	0,06		1,68	0,24	0,16	0,31	0,7
Воды, вытекающие из метадiorитов (зеленокаменных пород)										
9	7,3	22	4,5	0,2	8,5			0,76	0,71	5,0
10	7,3	20	4,7	0,3	8,3			0,75	0,35	4,9
13		4,9	2,1			2,10	0,11	0,28	0,20	1,1
Воды, вытекающие из мигматитов										
16	7,2	6,1	1,1	0,08		1,90	0,23	0,14	0,55	1,2
17	6,7	3,9	1,1	0,07		1,06	0,12	0,08	0,85	0,4
20		2,9	1,7		1,06			0,13	1,06	0,3
21			1,7			0,25	0,04	0,03	0,20	<0,2
22		5,9	1,8			2,0	0,18	0,24	0,60	1,9
Воды, вытекающие из мигматитов и зеленокаменных пород										
26		22	5,4			6,9	0,78	0,72	1,48	5,4
Воды Южного Каскадного озера, вытекающие из кварцевых диоритов, мигматитов и зеленокаменных пород										
39	7,2	9,5	2,0	0,3	3,3			0,23	0,72	1,8
40	7,3	8,4	2,2	0,08		2,7	0,43	0,23	0,71	1,4
42	7,1	9,2	2,5	0,25		3,0	0,39	0,29	0,88	1,5
43	7,1	9,2	2,0	0,3		2,6	0,55	0,24	0,76	1,2
45	7,2	8,1	2,1	0,15		2,8	0,38	0,26	0,66	1,3
46	8,8	20	2,5	0,3		4,7	1,01	1,32	1,43	5,7
49		7,4	2,6	0,3		2,3	0,53	0,29	0,62	1,8
50		15	2,6	0,3		4,5	0,52	0,36	0,56	2,3
51		19	4,0	0,3		6,1	0,61	0,54	0,55	3,7

^а Эквивалентная сумма двухвалентных катионов, выраженная в мг/л Са.



Р и в. 8.4. Пробы вод из ледникового района Южных Каскадных гор (по Рейнольдсу и Джонсону [286]), нанесенные на диаграмму устойчивости $\lg(a_{Ca^{2+}}/a_{H^+}^2) - \lg a_{H_4SiO_4}$. Половины кружков — содержания кремнезема ниже предела чувствительности аналитического метода (0,2 мг/л).

или каолинита. Это соответствует наблюдениям, согласно которым глина, образовавшаяся на кварцевом диорите и метадiorите, была гиббситсодержащим железистым бокситом. Однако вермикулит и сапонит, формировавшиеся на других литологических разностях, явно неравновесны с водой. Хотя для каждого из этих минералов нет надежных данных о свободной энергии их образования, многочисленные свидетельства указывают на то, что оба они имели бы соотношения устойчивости, подобные бейделлиту (сметкиту или монтмориллониту), но при условии высокого отношения $a_{Mg^{2+}}/a_{H^+}^2$ в растворе. Вермикулит, вероятно, образуется в результате слабого изменения флогопита. Эти два минерала тесно связаны между собой (гл. 4), и вермикулит не является каким-либо "новым" минералом в том же смысле, что и гиббсит. Он может рассматриваться, как частично выщелоченный флогопит. Образование сапонита отражает, вероятно, аналогичный процесс, хотя Рейнольдс не приводит убедительных доказательств. Каолинит не был обнаружен ни в одном образце. Небольшие его количества могли остаться незамеченными, но ясно, что он не главный продукт изменения.

Расчеты баланса масс могут быть использованы для получения качественного представления о реакциях выветривания, несмотря на то что, по имеющимся данным, нельзя создать полную качественную модель. Осредненные

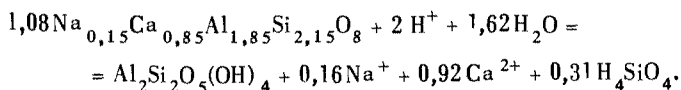
Т а б л и ц а 6.7. Химический состав (в мг/л) воды Южного Каскадного озера [286]

	Ca	Mg	Na	K	HCO ₃	SO ₄	Cl	SiO ₂
Состав озерной воды	3,51	0,54	0,41	0,79	11,7	2,5	0,25	2,36
Дождевая и снеговая вода	0,06	0,01	0,08	0,05	a	a	a	a
Разность (из пород)	3,45	0,53	0,32	0,74	11,7 ^a	2,5 ^a	0 ^a	2,36 ^a

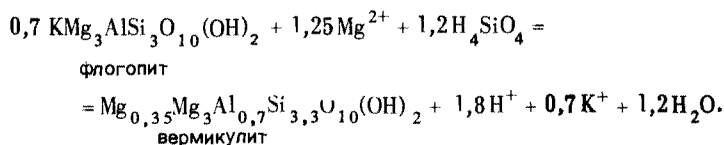
^a Анализы анионов и кремнезема в водах атмосферных осадков не были представлены. Весь Cl⁻ и значительная часть SO₄²⁻ для расчета баланса зарядов были приняты как поступившие из атмосферных осадков.

анализы воды Южного Каскадного озера, скорректированные на атмосферный привнос, приведены в табл. 8.7.

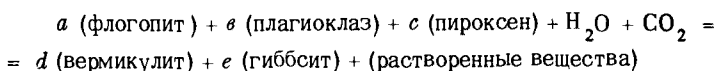
Если следовать методу Гаррелса и Маккензи [124], то весь Ca²⁺ и весь Na⁺ должны быть отнесены к превращению плагиоклаза в каолинит:



Хотя эта реакция могла бы объяснить присутствие большинства растворенных веществ, она все же не реалистична, потому что плагиоклаз должен был бы иметь состав An₈₅, что невозможно для пород указанного состава, а каолинит не содержится в больших количествах в продуктах выветривания. Если в качестве вторичного минерала берется гиббсит, а не каолинит, то вода содержит слишком мало кремнезема для удовлетворительного баланса. Если предполагается, что пироксен и амфибол — главные источники Ca²⁺, то вода содержит слишком мало Mg²⁺ и кремнезема для удовлетворительного баланса. Возможным решением вопроса является привлечение реакции выветривания, которая сопровождается потреблением кремнезема и Mg²⁺, например гипотетическое превращение флогопита в вермикулит:



Тогда можно было бы написать реакцию



и получить удовлетворительный баланс масс. Однако результат, вероятно, не имел бы большого физического смысла. Гиббсит и вермикулит формируются

на различных породах, а очевидного способа переноса кремнезема и Mg^{2+} из одной породы в другую нет. Используемая идеальная формула вермикулита едва ли представляет образующийся минерал, так как чистая вода (без Mg^{2+} и SiO_2), по-видимому, неспособна преобразовать при выветривании флогопит в вермикулит. Предположительно, реальный вермикулит содержит больше Al; если это так, то выветривание флогопита с образованием вермикулита приведет к *выносу* кремнезема и Mg^{2+} , а в этом случае нельзя решить общие вопросы учета кремнезема и Mg^{2+} в балансе масс.

Что же представляет собой действительный источник растворенных ингредиентов? Умозрительный ответ, предполагающий, что кальций поступает не из следов кальцита в коренной породе, сводится к тому, что мы видим признаки слабого изменения первичных минералов, а в надежно определяемых вторичных фазах необходимости нет. Этот вопрос отчасти был обсужден в гл. 6. Льюс и др. [229] показали, что когда Mg-силикаты подвергались растворению, Mg^{2+} переходил в раствор значительно быстрее, чем кремнезем, и, по-видимому, богатая кремнеземом зона формировалась вокруг первичного зерна. Бузенберг и Клеменси [57] продемонстрировали аналогичный эффект при изменении полевых шпатов. Можно ожидать, что в ледниковой обстановке физическая эрозия происходит настолько быстро, что выветриванию постоянно подвергаются свежие минеральные зерна, поэтому первичное изменение свежих поверхностей оказывает сильное влияние на химию воды. Можно предположить, что в менее экстремальной обстановке Сьерра-Невады свежие поверхности минералов не образуются с такой большой скоростью, поэтому доминирующим процессом, определяющим химию воды, является стехиометрическое превращение полевых шпатов и биотита в глинистые минералы.

Итак, изучение выветривания в Каскадных горах показывает, что:

1. Химическое выветривание даже в ледниковой обстановке может быть быстрым. Важными его факторами являются высокая скорость физической эрозии, приводящая к постоянному обновлению поверхности коренных пород, и очень большое годовое количество атмосферных осадков.
2. Некоторые вторичные продукты находятся, по-видимому, в химическом равновесии с водами, в которых они образуются. Другие же нет.
3. Химические реакции, дающие начало растворенным веществам в этой обстановке, не ограничиваются только образованием хорошо определяемых глинистых минералов.

СИСТЕМА РЕКИ РИО-ТАНАМА, ПУЭРТО-РИКО

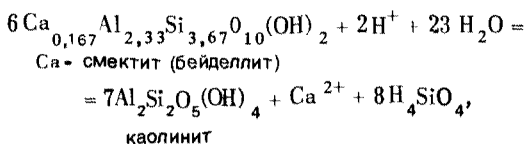
Нортон [254] изучал химию вод и минералогию осадков в системе реки Рио-Танама вблизи северного побережья Пуэрто-Рико. Коренные породы состояли из интрузий кварцевых диоритов и андезитовых лав, испытавших интенсивное гидротермальное изменение. Обстановка выветривания характеризова-

лась обильными атмосферными осадками (200 см/год), невысоким рельефом (200 — 400 м над уровнем моря), незрелым почвообразованием и речной эрозией, достаточной для обнажения коренных пород. Аналитические данные приведены в табл. 8.8.

Нортон суммировал основные положения, из которых он исходил при интерпретации анализов, следующим образом:

Изменения химического состава вод источников, притоков Рио-Танама и самой реки отражают взаимодействия в системе вода — порода в процессе выветривания. Окисление органических веществ и сульфидов генерирует кислые воды с относительно низкими концентрациями кальция, магния и калия. Эти воды взаимодействуют с породообразующими минералами в почвенной и речной средах и осаждают гиббсит, каолинит и монтмориллонит¹ как результирующие фазы. Состав вод определяет ход реакций, которые направлены к равновесию с ипсовыми взвешьями рек.

Следуя методу Гаррелса и Маккензи [124], Нортон определил константу равновесия для реакции смектит — каолинит:



$$K = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{H}_4 \text{SiO}_4}^8}{a_{\text{H}^+}^2}.$$

Логарифм этого отношения в зависимости от концентрации Na^+ (общий показатель хода реакции) показан графически на рис. 8.5. Нортон решил, что наилучшим значением $\lg K$ является значение $-18,4 \pm 0,8$, т.е. несколько меньшее, чем приведенное в работах Гаррелса и Маккензи [124] и Хелгесона [152]. Влияние различного значения K на более известных диаграммах устойчивости показано на рис. 8.6.

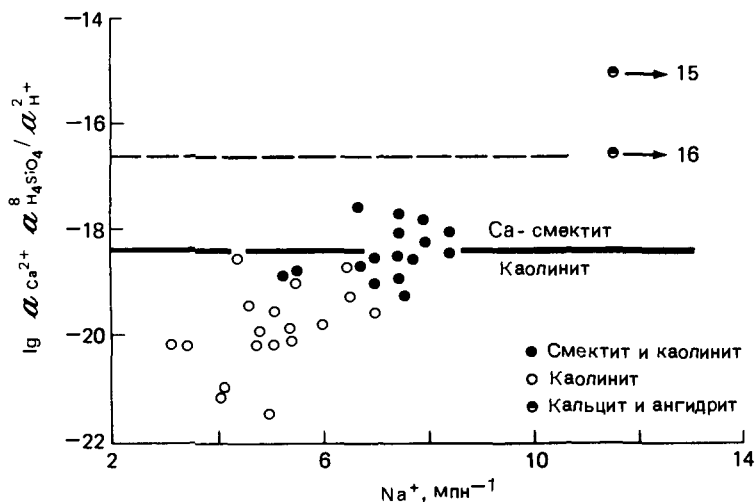
Нортон провел ряд других интересных наблюдений: рис. 8.7 показывает, что с увеличением расхода реки (вниз по течению в любое данное время, но независимо от времени) значение $\lg(a_{\text{Ca}^{2+}}/a_{\text{H}^+}^2)$ также повышается. Нортон считал это следствием взаимодействия между речной водой и ее ложем или взвешенным материалом. Зависимость логарифмов отношений активностей ионов в водах, показанная на диаграмме $\lg(a_{\text{Ca}^{2+}}/a_{\text{H}^+}^2) - \lg(a_{\text{Na}^+}/a_{\text{H}^+})$, описывается прямой линией с наклоном 2:1 (рис. 8.8), а на диаграмме $\lg(a_{\text{Ca}^{2+}}/a_{\text{H}^+}) - \lg(a_{\text{Mg}^{2+}}/a_{\text{H}^+})$ — линией с наклоном 1:1 (рис. 8.9). "Линии совпадают с теоретическим направлением в ходе реакции изменения состава раствора, которое следует ожидать для кислого раствора, имевшего внача-

¹ Термин монтмориллонит в этом контексте эквивалентен термину смектит.

Т а б л и ц а 8.8. Химические анализы (в мг/л) водных проб из бассейна реки Рио-Танама^а ([254]; аналитики Бьянчи и Хендрикс)

№ пробы	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SiO ₂	SO ₄ ²⁻	pH	HCO ₃ ⁻	H ₂ CO ₃
1	4,8	0,7	6,0	3,4	18	12	6,90	25	8
2	2,0	1,0	10,5	4,6	22	18	6,75	32	14
3	7,0	1,5	12,0	5,5	25	19	6,88	44	13
4	8,5	0,9	8,0	6,1	26	58	6,95	23	6
5	4,4	0,6	4,5	4,8	26	40	6,58	10	7
6	3,1	0,2	3,0	4,0	15	43	5,90	5	15
7	7,5	1,1	15,0	5,0	33	109	6,65	15	13
8	4,9	0,6	7,0	4,5	19	40	6,20	4	6
9	7,5	1,6	12,0	5,6	27	13	6,78	44	19
10	6,5	1,0	16,5	7,4	21	73	6,75	12	6
11	25,0	2,2	125,0	2,6	33	303	7,80	68	3
12	5,5	0,9	10,0	5,7	23	48	6,95	15	4
15	7,5	1,1	12,0	5,0	25	30	6,60	28	17
16	7,5	1,7	13,0	5,8	28	171	7,15	61	12
17	6,0	0,8	9,0	4,3	19	60	6,68	20	10
18	7,5	2,2	6,0	10,4	24	95	3,70	0	0
19	4,6	0,3	0,9	2,9	13	43	3,85	0	0
20	4,6	0,4	3,0	3,5	13	31	4,30	0	2
21	5,5	1,5	10,0	5,4	24	40	5,78	18	8
22	6,5	1,0	8,6	4,2	27	12	6,68	32	17
23	5,0	0,9	8,0	5,0	16	37	6,88	14	4
24	5,5	0,7	0,7	5,0	17	42	6,38	4	4
25	8,5	1,2	11,0	5,0	30	16	6,90	42	13
26	7,5	0,9	9,8	4,8	24	26	6,78	26	11
27	5,5	1,0	9,3	5,4	20	38	6,68	15	8
28	7,5	1,0	8,6	4,9	26	20	6,85	28	10
29	16,3	1,6	190,0	4,1	28	512	7,65	54	2
30	6,5	1,6	11,0	4,7	27	20	6,78	33	14
31	8,0	1,6	11,5	5,0	26	18	7,00	46	11
32	8,0	1,6	11,0	3,1	33	10	6,88	41	13
33	3,9	1,5	4,7	2,6	13	12	6,80	23	9
34	4,6	0,7	6,2	3,2	18	15	7,15	30	6
35	3,4	0,6	3,5	2,3	14	16	6,80	19	8
36	4,8	0,9	9,0	5,3	17	9	6,85	38	15
37	4,1	0,7	2,4	2,2	10	12	6,95	14	3
38	4,7	0,6	4,2	17,8	21	124	3,55	0	0
39	3,0	2,5	1,3	1,0	5	12	5,45	1	9
40	9,5	0,2	11,5	2,8	33	7	7,35	54	8
41	7,0	1,4	9,8	3,4	19	9	6,85	33	14
42	6,5	0,8	10,0	5,4	27	12	7,28	52	8
43	5,0	0,8	9,8	2,8	18	14	6,98	18	6
44	3,5	0,5	0,6	1,1	9	14	4,75	0	2
45	5,4	1,1	9,4	5,9	23	15	6,90	35	12
46	3,0	0,2	55,0	1,2	2	13	7,60	144	6

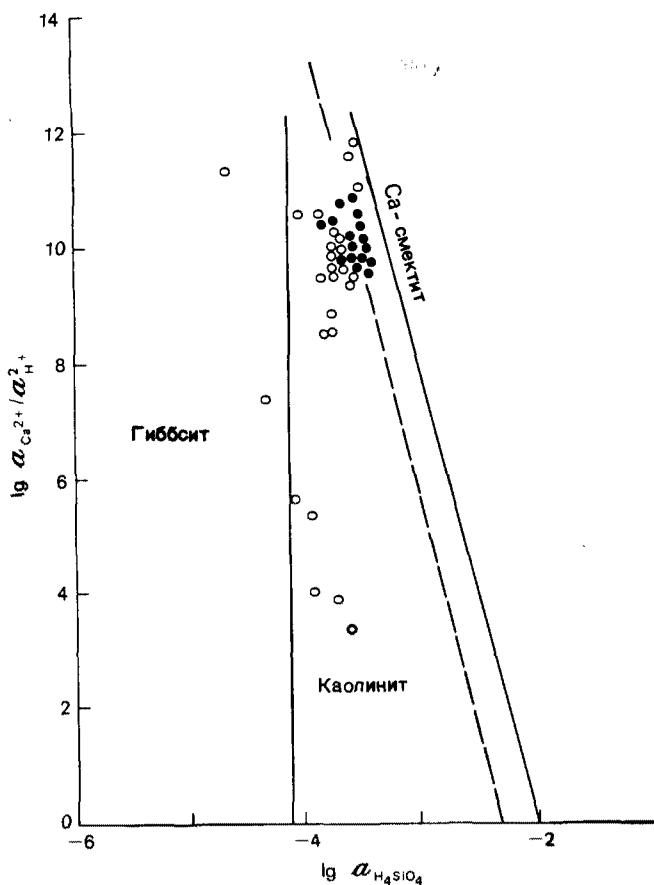
^а Al < 0,2 млн⁻¹ во всех пробах; Cl < 10 млн⁻¹; Fe < 0,02 млн⁻¹, за исключением пробы № 38, в которой Fe = 45 млн⁻¹; Cu < 0,002 млн⁻¹. Температура воды по полевым замерам составляет в среднем 25 ± 1° С.



Р и с. 8.5. Зависимость отношения активностей каолинита и смектита (бейделлита) от концентрации Na^+ в водных пробах системы реки Рио-Танама. Жирная линия — константа равновесия, предложенная Нортон, пунктирная линия — значение по Гаррепсу и Маккензи [124]. Символами обозначены минералы взвешенного материала (по Нортону [254]).

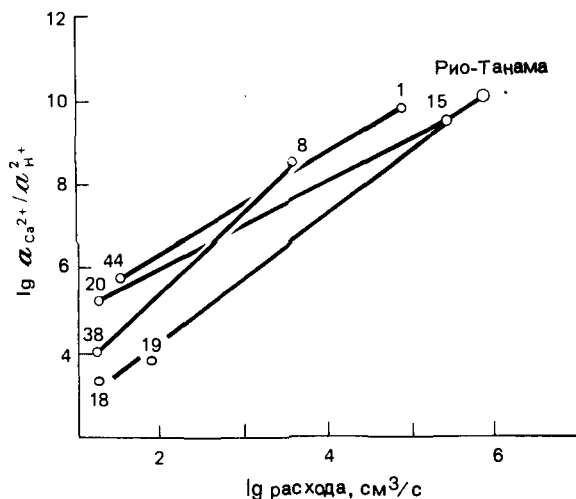
ле низкие концентрации кальция, магния и натрия, а впоследствии (при взаимодействии с породами) получившего эти катионы в равных молярных концентрациях [152, 153]".

Нортон интерпретировал свои данные на основе теоретических моделей Хелгесона, которые основаны на предположении, что раствор сохраняет химическое равновесие со вторичными фазами. Таким образом, составы вод могут быть использованы для определения положения границы устойчивости каолинит — смектит. Логично, что границы, рассчитанные Нортон, должны отличаться от границ, установленных Гаррелсом и Маккензи [124], так как состав природных смектитов широко варьирует. Однако нет реального свидетельства того, что воды действительно находятся в равновесии со смектитом. Из рис. 8.5 видно, что воды не достигли горизонтальной линии оси. Нортон объясняет это тем, что поскольку смектит и каолинит присутствуют во взвешенном материале, воды должны быть в равновесии с обоими минералами. Это допущение весьма сомнительно. Взвешенный материал Амазонки в ее устье содержит, например, много смектита, иллита и каолинита [129], хотя состав воды находится в поле устойчивости каолинита далеко от границ смектита и иллита. Если воды Амазонки и ее взвешенный материал не могли достигнуть равновесия за время их транзита от Анд до Атлантического океана, то нет, по-видимому, оснований ожидать установления равновесия в ходе быстрого транзита по короткой реке.



Р и с. 8.6. Данные о системе реки Рио-Танама на диаграмме активностей для системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C . Поля устойчивости даны по Хелгесону [152]. Пунктирная линия основана на значениях K , предложенных Нортон. Черные кружки означают, что пробы осадков связаны с водой, содержавшей смектит и каолинит (по Нортону [254]).

Альтернативно можно доказывать, что реки со взвесями смектита и каолинита являются продуктами какого-либо режима изменения, при котором каолинит и смектит формируются совместно. Однако практически невозможно найти почву, в которой оба минерала образовывались бы вместе. Почвы, развитые на магматических породах, обычно содержат только один новообразованный глинистый минерал (см., например, работу Дривера [83]). При формировании не одного, а нескольких глинистых минералов обычно наблюдается вертикальная зональность с каолинитом в верхней и смектитом в нижней части разреза. Смещение



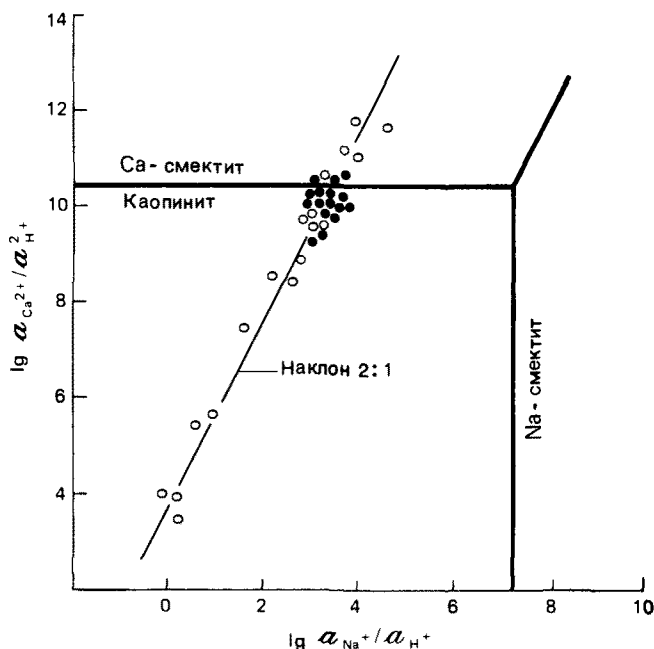
Р и с. 8.7. Зависимость состава водных проб от размеров рек системы Рио-Танама. Пробы, соединенные линиями, отобраны по течению одной и той же речки. Например, проба 38 относится к источнику в верховье речки, а проба 8 — к устью той же речки (по Нортону [254]).

воды, равновесной с каолинитом, с водой, равновесной со смектитом, не приведет в целом к образованию воды, равновесной относительно обеих фаз.

Для рис. 8.7. возможны и другие объяснения. Нортон поясняет, что реакция во время транзита обуславливает различия в химии вод малых ручьев в истоках и более крупных рек в нижней по течению части речной системы. В общем случае речка с малым расходом не просто превращается в речку с большим расходом. Должны быть пополнения водой из других источников. Во многих системах рек, например Амазонки [123] и Рио-Амека [83], воды истоков более минерализованы, чем воды вблизи устьев, потому что притоки несут менее минерализованные воды, чем истоки главной реки. Возможно, что дополнительная вода, поступающая в речки системы Рио-Танама за счет грунтовых вод или из притоков, более концентрированная, чем источники в верховьях рек. Это, вероятно, определяет наблюдаемую связь между расходом и химическим составом.

Можно также предложить альтернативное объяснение для рис. 8.8 и 8.9. Рассмотрим равновесие ионного обмена между речной водой и взвешенными в ней глинами (гл. 4):

$$\left(\frac{a_{Ca^{2+}}}{a_{Mg^{2+}}} \right)_{\text{воды}} = K \left(\frac{a_{Ca^{2+}}}{a_{Mg^{2+}}} \right)_{\text{глины}} \quad (8.1)$$



Р и с. 8.8. Данные о системе реки Рио-Танама, показанные на диаграмме активностей ионов в системе $\text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C и предполагаемой величине $a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} = 10^{-3,70}$. Черные кружки — пробы осадка, связанные с водой, содержавшей каолинит и смектит (по Нортону [254]).

Если количество ионов обменного комплекса глины, отнесенное на литр воды, велико в сравнении с количеством ионов в растворе, то правая часть уравнения (8.1) будет константой C :

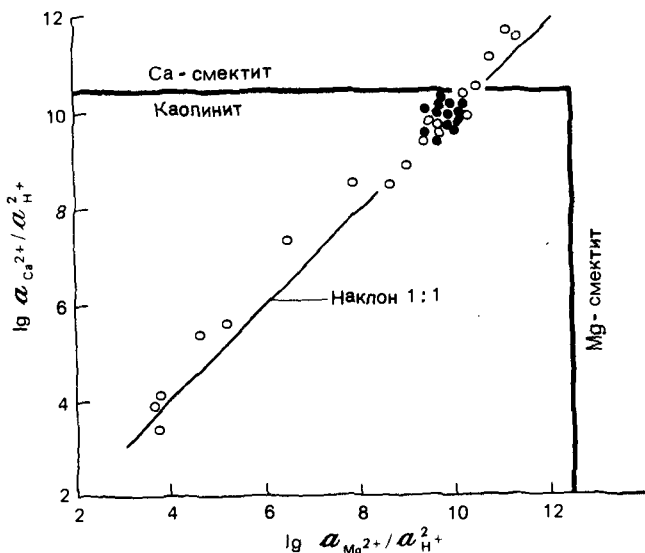
$$\left(\frac{a_{\text{Ca}^{2+}}}{a_{\text{Mg}^{2+}}} \right)_{\text{воды}} = C, \quad a_{\text{Ca}^{2+}} = C \cdot a_{\text{Mg}^{2+}}.$$

При делении обеих частей уравнения на $a_{\text{H}^+}^2$ получаем

$$\left(\frac{a_{\text{Ca}^{2+}}}{a_{\text{H}^+}^2} \right) = C \left(\frac{a_{\text{Mg}^{2+}}}{a_{\text{H}^+}^2} \right)$$

или

$$\lg \left(\frac{a_{\text{Ca}^{2+}}}{a_{\text{H}^+}^2} \right) = \lg C + \lg \left(\frac{a_{\text{Mg}^{2+}}}{a_{\text{H}^+}^2} \right).$$



Р и с. 8.9. Данные о системе реки Рио-Танама, показанные на диаграмме активностей ионов в системе $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C и предполагаемой величине $a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} = 10^{-3,70}$. Обозначения те же, что и на рис. 8.8 (по Нортону [254]).

Это уравнение соответствует линии с наклоном 1 : 1 на рис. 8.9.

При обмене кальция на натрий из уравнения (4.5) имеем

$$\left(\frac{a_{\text{Ca}^{2+}}}{a_{\text{Na}^+}^2} \right)_{\text{воды}} = K \left(\frac{a_{\text{Ca}^{2+}}}{a_{\text{Na}^+}^2} \right)_{\text{глины}}. \quad (8.2)$$

Если концентрация ионов обменного комплекса снова велика по сравнению с концентрацией в растворе, то правая часть уравнения (8.2) будет постоянной:

$$\left(\frac{a_{\text{Ca}^{2+}}}{a_{\text{Na}^+}^2} \right) = C, \quad a_{\text{Ca}^{2+}} = C \cdot a_{\text{Na}^+}^2,$$

$$\left(\frac{a_{\text{Ca}^{2+}}}{a_{\text{H}^+}^2} \right) = C \left(\frac{a_{\text{Na}^+}^2}{a_{\text{H}^+}^2} \right), \quad \lg \left(\frac{a_{\text{Ca}^{2+}}}{a_{\text{H}^+}^2} \right) = \lg C + 2 \lg \left(\frac{a_{\text{Na}^+}}{a_{\text{H}^+}} \right),$$

что соответствует на рис. 8.8 линии с наклоном 2 : 1.

Мы не стремимся в настоящем обсуждении дать критическую оценку отдельных теоретических подходов или обеспечить "корректную" интерпретацию дан-

ных. В данном случае мы просто не знаем, какая интерпретация является правильной, но важно показать, что обычно нет единой интерпретации процессов, контролирующих химию воды даже на небольших хорошо изученных площадях.

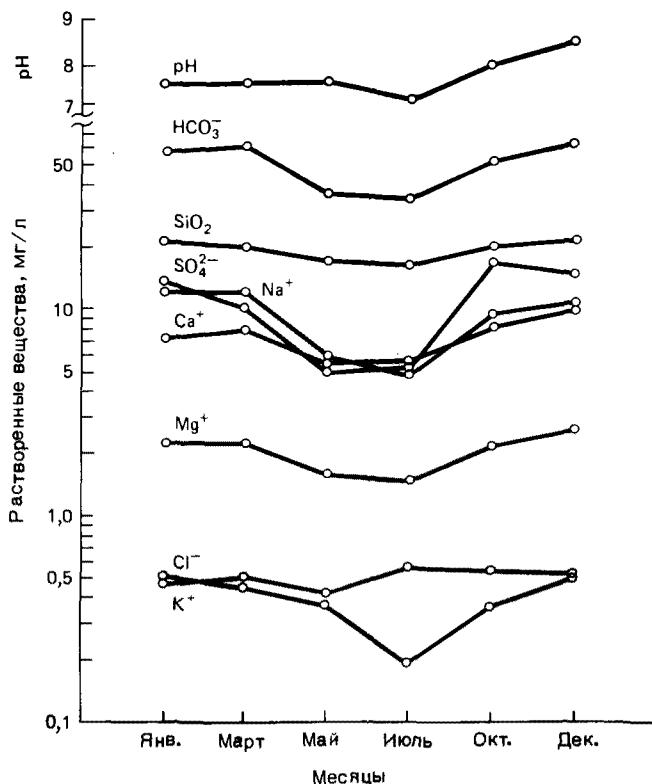
ГОРЫ ЭБСАРОКА, ВАЙОМИНГ

Миллер и Драйвер [241] изучили химическое выветривание в бассейне реки Норт-Форк — притока реки Шошоун в северо-западном Вайоминге. Коренные породы представлены вулканическими андезитами, рельеф сильно расчлененный (абсолютные высоты от 1760 до 3700 м), среднегодовая температура воздуха 7°C, среднегодовое количество атмосферных осадков 40 — 50 см. Главным глинистым минералом всех опробованных почв оказался смектит; следы каолинита были найдены в некоторых почвах на площадях, где количества атмосферных осадков несколько выше средних уровней, а следы иллита и хлорита были обнаружены в нескольких образцах из различных частей бассейна.

Натрий и кальций в речных водах были главными катионами, а гидрокарбонат — главным анионом. Сезонные изменения состава вод поверхностного стока показаны на рис. 8.10. Концентрации всех ионов, за исключением калия, снижаются в период весеннего стока. Калий контролировался, очевидно, выщелачиванием органического материала. Скорость химической денудации в бассейне составляла $18 \text{ т/км}^2 \cdot \text{год}$, что ниже значений в целом для Северной Америки ($33 \text{ т/км}^2 \cdot \text{год}$; [125]) и значительно ниже значений, приведенных Рейнольдсом и Джонсоном для северной части Каскадных гор. Первопричиной относительно низкой скорости является, по-видимому, сравнительно небольшое количество дождевых осадков.

Химический состав вод реки Норт-Форк и ее притоков показан на графике в координатах $\lg(a_{\text{Ca}^{2+}/a_{\text{H}^+}^2})$ и $\lg a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$ (рис. 8.11). Пробы, отобранные в декабре, когда расход наименьший и вода поступает из подземной системы, находятся в поле смектита. Пробы, отобранные в мае, т.е. при максимальном поверхностном стоке, находятся в поле каолинита. Пробы других времен года образуют непрерывную полосу между двумя экстремумами. Граница устойчивости каолинита — смектита, видимо, не влияет каким-либо образом на распределение точек. Примечательно относительное постоянство активности кремниевой кислоты, что соответствует наблюдениям Пачеса [260, 261]. Миллер и Драйвер предположили, что составы в пределах поля устойчивости каолинита обусловлены разбавлением относительно концентрированных подземных вод талыми снеговыми водами. Они подытожили свои представления о контролирующей роли химических равновесий следующим образом:

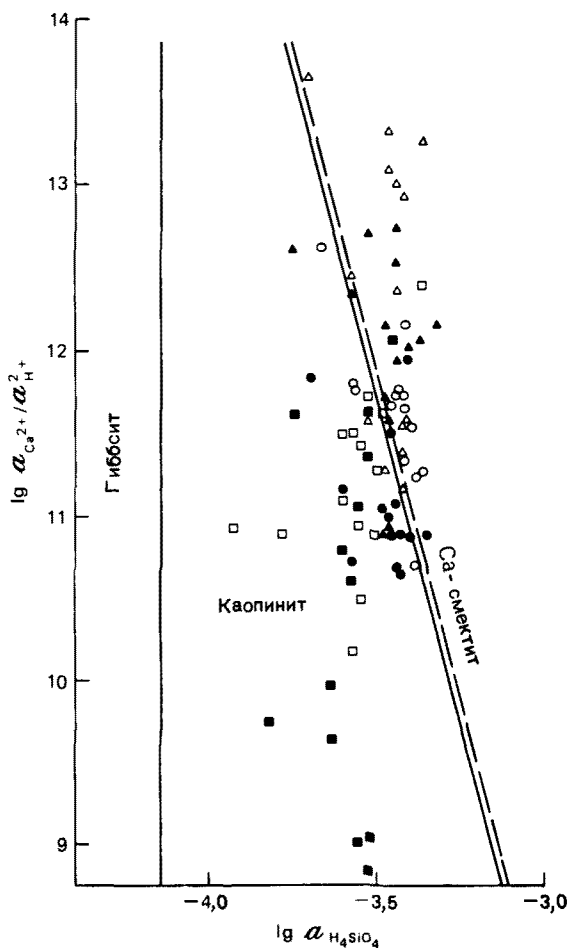
Не следует ожидать химического равновесия между раствором и твердыми фазами в открытой системе, через которую быстро протекает вода. Более реальный подход заключается в том, чтобы связать химию воды с кинетикой растворения первичных фаз и с кинетикой осаждения вторичных фаз (ср. с представлениями Пачеса [260, 261]). В настоящее время нет достаточных



Р и с. 8.10. Сезонное изменение среднего химического состава поверхностных вод бассейна реки Норт-Форк — притока реки Шошоун (по Миллеру и Драйверу [241]).

данных для количественного применения этого подхода при изучении выветривания в бассейне реки Норт-Форк.

Попытки рассчитать баланс масс для процесса выветривания породили новую проблему. Содержание MgO в глинистой фракции почв было значительно выше, чем в коренной породе (табл. 8.9). Таким образом, на основании любого обоснованного допущения, такого, как сохранение Al_2O_3 , можно считать, что для превращения материнской породы в почву необходим внешний источник Mg. Миллер и Драйвер предположили, что количественно важным процессом выветривания было незначительное изменение больших объемов андезита, в ходе которого не образовывался ни один идентифицируемый глинистый минерал; именно этот процесс имел место, а не образование глинистых минералов в почвенной зоне. Подтверждением этому служат наблюдения, согласно которым все образцы пород, отобранные в понижениях релье-



Р и с. 8.11. Состав водных проб реки Норт-Форк — притока реки Шошоун на диаграмме устойчивости для системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25 и 7°C (пунктирная линия). Черные кружки — январь, светлые кружки — март, черные квадраты — май, светлые квадраты — июль, черные треугольники — октябрь, светлые треугольники — декабрь (по Мипперу и Драйверу [241]).

фа, в том числе керн длиной 3 м из скважины на дне 20-метровой дорожной выемки, свидетельствовали об изменении железомagneзиальных минералов. Валовой анализ слабоизмененной породы показал, что содержание MgO и CaO понижено, а содержание общего железа сравнимо с таковым свежей породы (табл. 8.10). Быстрая физическая эрозия, по-видимому, удаляла богатый полевым шпатом

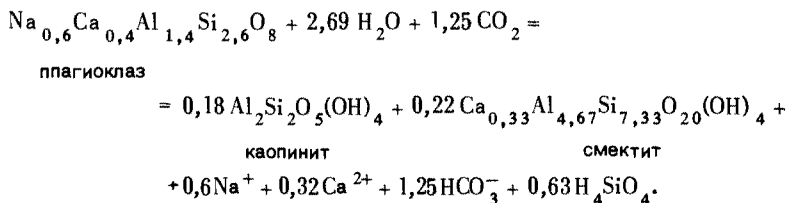
Т а б л и ц а 8.10. Химические анализы (в %) свежих и спайоизмененных андезитов из бассейна реки Норт-Форк — притока реки Шошоун [241].

	Анализы группы пород с дневной поверхности, выкопанные USGS ^a (19 образцов)		Группа пород из поверхностных обнажений, данное исследование (11 образцов)		Разница
	Среднее значение	CO	Среднее значение	CO	
SiO ₂	55,9	2,72	59,9	3,15	+4,0 (7%)
Al ₂ O ₃	17,5	0,84	16,3	0,99	-1,2 (7%)
Fe ₂ O ₃ ^б	7,88	1,12	6,9	1,39	-0,98 (13%)
MgO	4,30	1,16	3,24	1,08	-1,06 (25%)
CaO	6,90	1,03	6,37	1,99	-0,53 (8%)
Na ₂ O	3,38	0,45	3,92	0,68	+0,54 (16%)
K ₂ O	3,00	0,79	2,59	1,16	-0,41 (14%)
TiO ₂	0,91	0,13	0,71	0,19	-0,20 (22%)

^a По Непсону и Пирсу [252] и Простке (неопубликованные данные). ^б Общее железо в виде Fe₂O₃. CO — стандартное отклонение.

материал, заново обнажая коренную породу и обеспечивая продолжение процессов выветривания.

Данное исследование относится к числу немногих, когда состав продуктов выветривания был определен фактически, а не предположительно. Следуя процедуре составления баланса масс [124], процесс выветривания можно выразить уравнением



Таким образом, чтобы достичь баланса для Na⁺, Ca²⁺ и H₄SiO₄, каоинит и смектит должны были образоваться в почти одинаковых молярных количествах. Это показывает, что хотя расчет баланса масс с использованием идеализированных составов минералов и может дать удовлетворительный результат, последний может не соответствовать достаточно близко тому, который действительно имеет место в природе.

Интересно сравнить исследование Миллера и Дривера с результатами работы Нортон [254]. Данные каждого исследования были почти одинаковыми, но интерпретации весьма различны. Нортон интерпретировал свои данные в рамках конкретной теоретической модели, тогда как Миллер и Дривер не верили в возможность реалистического описания природной системы с помощью какой-либо существующей теоретической модели. Различие в подходах наглядно свидетельствует о том, как ограничены наши знания о деталях взаимодействия в системе: вода – порода при выветривании.

В процессе рассматриваемого исследования Миллер и Дривер [242] изучили химические изменения в бассейне реки Норт-Форк во время ливня и после него. Выпадение дождя вызывает не только разбавление вод меженного стока. В течение первых часов ливня соленость воды (выраженная удельной электропроводностью) действительно возрастала (рис. 8.12), возвращение же к первоначальному значению было непростым. Изменение отдельных растворенных ингредиентов показано на рис. 8.13.

В качестве средства интерпретации трендов, показанных на рис. 8.13, Миллер и Дривер использовали *R*-метод факторного анализа. Данные о двух

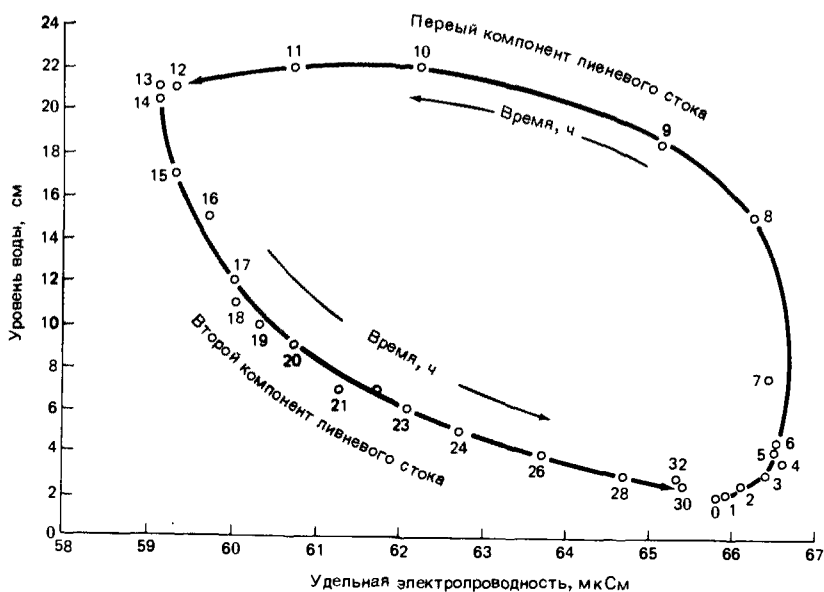
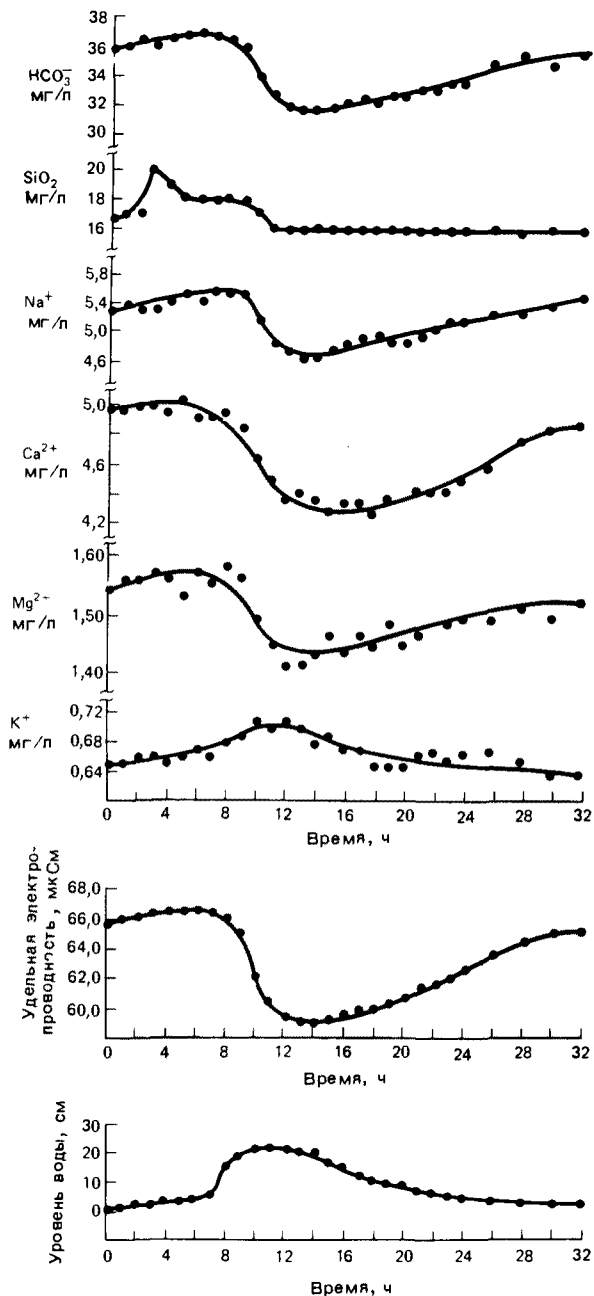


Рис. 8.12. Изменение уровня воды в реке (представляющего расход) и удельной электропроводности (представляющей соленость) для пивневого стока, река Норт-Форк (приток реки Шошоун). Числа у кружков — время опробования (в часах) после начала ливня (по Миллеру и Дриверу [242], представлено Американским геологическим обществом).



Р и с. 8.13. Изменение химического состава и уровня воды в реке Норт-Форк — притоке реки Шошоун после павня 20 июля 1973 г. (по Миплеру и Драйверу [242], представлено Американским геологическим обществом).

Т а б л и ц а 8.11. Факторная матрица для анализа R-методом первого компонента ливневого стока, бассейн реки Норт-Форк — притока реки Шошоун ([242], с разрешения Американского геологического общества)

	Фактор ^а			Коммуналь- ность
	1	2	3	
Ca	0,703	0,582	—	0,981
Mg	0,715	—	0,571	0,982
Na	0,868	—	—	0,985
K	—	-0,849 ^б	—	0,945
SiO ₂	0,429	—	0,668	0,675
HCO ₃	0,774	0,465	0,409	0,984
Уровень воды	—	-0,939	—	0,978
Доля дисперсии (в %), обусловленная фак- тором	41	37	20	
Накопленная доля дисперсии (в %)	41	78	98	

^а Факторные нагрузки < 0,4 опущены. ^б Дисперсия калия, обусловлен-
ная фактором 2, составляет $(-0,849)^2 = 0,72$, или 72%.

компонентах поверхностного стока, вызванного ливнем (повышение и понижение уровня воды), были обработаны отдельно. Итоговые факторные матрицы показаны в табл. 8.11 и 8.12.

Для первого компонента фактор 1 был представлен умеренно высокими нагрузками для Na^+ , HCO_3^- , Mg^{2+} и Ca^{2+} . Это объяснялось наличием хорошо растворимого материала, который первым и наиболее легко выщелачивался из почвы. Непостоянно увлажненные почвы обычно содержат соли, которые формируются в почвенной зоне при испарении воды, содержащей ионы. Когда дождевая вода проникает в почвенную зону, эти соли растворяются и вымываются. Легкорастворимые соли могут также высвобождаться гниющими растениями. Нагрузка для уровня воды была, по существу, нулевой, что свидетельствует об отсутствии связи между фактором 1 и разбавлением дождевой водой.

Фактор 2 первого компонента был представлен высокими отрицательными нагрузками для уровня воды и калия и умеренными нагрузками для Ca^{2+} и HCO_3^- . Концентрация калия, в отличие от других растворенных веществ, увеличивалась с повышением руслового стока. Калий и в меньшей степени кальций и гидрокарбонат выщелачиваются, по-видимому, из органического материала. Лайкенс и др. [227] установили, что калий легко выщелачивает-

Т а б л и ц а 8.12. Факторная матрица для анализа *R*-методом второго компонента пивневого стока, бассейн реки Норт-Форк — притока реки Шошоун ([242], с разрешения Американского геологического общества)

	Фактор ^а			Коммуналь- ность
	1	2	3	
Ca	0,914	—	—	0,964
Mg	0,567	0,761	—	0,911
Na	0,913	—	—	0,949
K	—	—	0,742	0,626
SiO ₂	—	0,797	—	0,743
HCO ₃	0,925	—	—	0,923
Уровень воды	-0,931	—	0,245	0,977
Доля дисперсии (в %), обусловленная фактором	59	22	13	
Накопленная доля дис- персии (в %)	59	81	94	

^а Факторные нагрузки < 0,4 для химических веществ опущены.

ся из такого материала, как листья, пыльца и насекомые, на водораздельном участке лесничества Хаббард-Брук, а Кливс и др. [67] при исследованиях в районе Понд-Бранч наблюдали, что гниение листьев приводит к кратковременному возрастанию концентрации кальция, калия и гидрокарбоната.

Фактор 3 первого компонента был представлен умеренными нагрузками для кремнезема, магния и гидрокарбоната. Это объяснялось избирательным выветриванием железомagneзиальных минералов, которое рассматривалось выше.

Фактор 1 второго компонента ливневого стока, ответственный за 59% общей дисперсии, был представлен высокими положительными нагрузками для гидрокарбоната, кальция и натрия, высокой отрицательной нагрузкой для уровня воды и умеренной положительной нагрузкой для магния. Этот фактор объяснялся простым разбавлением меженного стока дождевой водой. Фактор 2 интерпретировался так же, как фактор 3 первого компонента, а фактор 3 — как фактор 2 первого компонента.

Таким образом, дождевая вода вызывает непростое разбавление меженного стока, и изменение ее химического состава во время ливня может быть использовано для получения информации о процессах, протекающих в зоне выветривания. Эта концепция использована более исчерпывающе в следующем примере.

РЕКА МАТТОЛ, КАЛИФОРНИЯ

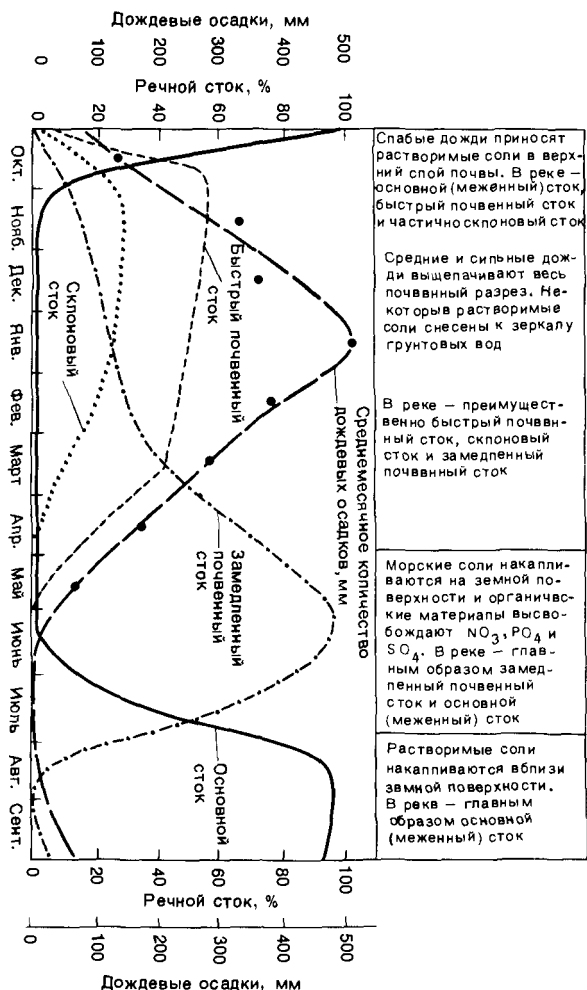
Химия реки Маттол в северной Калифорнии изучалась Кеннеди [199] и Кеннеди и Малькольмом [200]; главной задачей этих исследований была интерпретация изменений состава воды во времени и в зависимости от расхода. Исследуемый бассейн имел площадь 620 км^2 , среднюю абсолютную высоту 460 м и среднегодовое количество осадков 234 см/год ; в нем отсутствовали крупные населенные пункты и промышленные объекты. Корренные породы были представлены преимущественно граувакками, песчаниками, алевролитами и глинистыми сланцами. Относительная непроницаемость пород обусловила отсутствие крупного резервуара подземных вод для поддержания речного стока в засушливое время года.

Распределение дождевых осадков на площади было отчетливо сезонным. Основная масса их выпадала между ноябрем и мартом, очень небольшое количество дождей приходилось на май – конец октября. Поверхностный сток был тесно связан с осадками и варьировал от $\sim 1 \text{ м}^3/\text{с}$ ранней осенью до $1000 \text{ м}^3/\text{с}$ или более в середине зимы. Изменение концентраций отдельных веществ как по сезонам, так и во время отдельных ливней использовалось для объяснения геохимических процессов, контролирующих распределение каждого растворенного вещества.

В летний сезон растворимые соли атмосферных осадков и соли, образующиеся при разложении органического вещества, накапливаются в земной приповерхностной зоне. Эти соли вносятся в почву небольшими дождями в начале осени, а каждый ливень вымывает некоторые из них в реку. Позднее, в дождливый сезон, эти соли полностью выносятся из почвы и уже не влияют на химию речных вод. Таким образом, доля хлорида и сульфата в растворенных солях наиболее высокая на ранней стадии сезона дождей, а доля гидрокарбоната и кремнезема наиболее высокая в конце этого сезона. Калий сохраняет относительно постоянную концентрацию независимо от расхода. Разлагавшийся органический материал, по-видимому, служил источником легко выщелачиваемого калия.

К концу сезона дождей $60 - 80\%$ осадков стекали в виде поверхностного речного стока за 24 ч . Однако концентрация кремнезема в речной воде не снижалась больше чем на 40% , а концентрация кальция оставалась более высокой, чем следовало бы ожидать на основе простого разбавления меженного стока дождевой водой. Относительно высокие концентрации кремнезема и кальция означают, что дождевые воды должны были химически воздействовать на почву, прежде чем достичь реки. Результаты экспериментов по выщелачиванию и простые расчеты Кеннеди и Малькольма показали, что по меньшей мере 50% осадков во время ливня должны просочиться через почву, прежде чем достичь реки, и что почва должна выщелачиваться на глубину несколько сантиметров. Кеннеди и Малькольм использовали термин *быстрый почвенный сток* для дожде-

Р и с. 8.14. Концептуальная модель источников питания речного потока для реки Маттон, Калифорния (по Кеннеди и Малькольму [200]).



вой воды, которая инфильтруется лишь на небольшую глубину и проявляется в виде поверхностного стока в пределах 24 ч. *Замедленный почвенный сток* — это дождевая вода, которая проникает на большую глубину (но не до зеркала грунтовых вод) и выходит на поверхность через большой промежуток времени. Кеннеди и Малькольм полагали, что на ранней стадии сезона дождей сток состоял преимущественно из быстрого почвенного и поверхностного стоков. К концу сезона он поддерживался замедленным почвенным стоком и только в период сухого сезона становился притоком, который питали подземные воды (рис. 8.14).

Статья Кеннеди и Малькольма показывает, что изменение химического состава вод можно использовать для оценки их движения близ земной поверхности. Использование изотопов кислорода для получения подобной информации рассматривается в гл. 15.

ВОДЫ УЛЬТРАМАФИЧЕСКИХ ПОРОД

Ультрамафические (или ультраосновные) породы состоят главным образом из силикатов магния — форстерита (Mg_2SiO_4) и энстатита (MgSiO_3). Полевые шпаты и кварц являются второстепенными или отсутствуют. Выветривание этих пород отличается от выветривания других магматических пород из-за различий в валовом химическом составе и из-за того, что форстерит и энстатит быстро реагируют с водой.

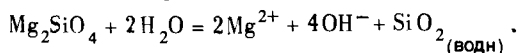
Барнс и др. [9, 11] и Барнс и О'Нейл [8] изучали химию водных источников, связанных с ультраосновными породами в Калифорнии и других частях мира. Изотопные анализы показали, что источники повсеместно питались метеорными водами, поэтому их необычный химический состав был обусловлен взаимодействием с ультраосновными породами близ земной поверхности. Воды большинства источников были гидрокарбонатно-магниевого типа (табл. 8.13, первая колонка). Высокая минерализация связана с высокой реакционной способностью выветривающихся минералов, а преобладание магния соответствует химическому и минеральному составу породы.

Воды некоторых источников принадлежали к совершенно другому химическому типу (табл. 8.13, вторая колонка). Отличительными свойствами этих вод были высокая величина pH (11 — 12), содержание карбонатных веществ ниже предела чувствительности аналитического метода и низкие содержания магния и кремнезема. Воды представляли, по существу, разбавленные растворы гидроксида кальция. Они были пересыщены по отношению к бруситу $\text{Mg}(\text{OH})_2$, серпентину $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, диопсиду $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, но не насыщены по отношению к форстериту и энстатиту. Барнс и О'Нейл показали, что Ca — OH-воды могли образоваться при взаимодействии $\text{Mg} - \text{HCO}_3$ -вод с ультрамафической породой вне контакта ее с атмосферой. Растворение силикатов магния сопровождается потреблением H^+ и повышением pH. Это является причиной осаждения карбона-

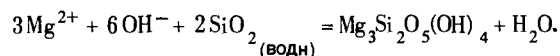
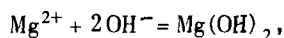
Т а б л и ц а 8.13. Средние составы (в мг/л) вод источников из ультраосновных пород западной части США (средние значения компонентов см. в работе Барнса и О'Нейпа [8])

	Mg – HCO ₃ ⁻ -воды	Ca – OH-воды
pH	8,6	11,7
Ca ²⁺	7,9	43
Mg ²⁺	126	0,23
Na ⁺	7,2	33
K ⁺	0,7	1,3
Cl ⁻	12	39
SO ₄ ²⁻	11	0,4
HCO ₃ ⁻	656	0
CO ₃ ²⁻	33	0
OH ⁻	0,1	53
SiO ₂ (общ)	19	3,0

тов кальция и магния, продолжающегося до тех пор, пока все первоначально присутствовавшие карбонатные вещества не перейдут в твердое состояние, а свободный гидроксил постепенно не станет главным компонентом раствора



Раствор становится пересыщенным по отношению к бруситу и серпентину, и эти минералы осаждаются:



Осаждение брусита и серпентина поддерживает концентрации магния и кремнезема на низком уровне. Небольшие количества кальция, находящиеся первоначально в энстатите, не образуют вторичных фаз (гидроокислы и силикаты кальция более растворимы, чем их магниезиальные эквиваленты), поэтому кальций является главным катионом раствора.

Ca – OH-источники являются одним из немногих примеров полного потребления CO₂ и осаждения его в виде карбонатов в инфильтрующейся воде. В таких породах, как гранит, первичные минералы реагируют значительно медленнее и гидрокарбонат остается главным анионом в образующейся воде.

РЕЙН

Рейн течет по одной из наиболее индустриальных и густо населенных областей мира. Его главные истоки находятся в малонаселенных Швейцарских Альпах, и там, где он покидает Альпы, состав его вод (табл. 8.14, первая колонка) типичен для подземных и поверхностных вод в карбонатных породах (гл. 3). Главные ионы представлены кальцием и гидрокарбонатом, образующимися при растворении известняков, в меньших количествах присутствуют магний (из доломитов) и сульфат (из гипса или ангидрита). Вода находится приблизительно в равновесии с кальцитом и имеет парциальное P_{CO_2} около $10^{-3,0}$ (точное значение P_{CO_2} и степень насыщения меняются по сезонам года). Там, где Рейн пересекает границу ФРГ и Голландии, концентрации всех растворенных веществ становятся выше или значительно выше (табл. 8.14, вторая колонка). Цобрист и Штумм [353] пытались вычислить, какая доля увеличения концентраций была антропогенной, используя для этого статистический подход [78] и историческую летопись. Статистический подход позволял рассмотреть изменения концентраций растворенных веществ в зависимости от расхода и интерпретировать результаты при условии, что:

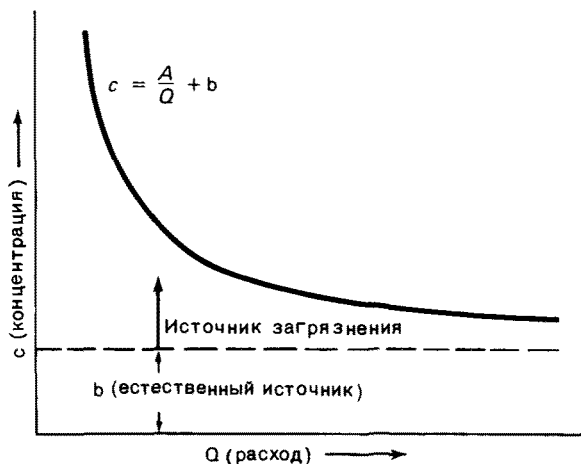
1. Антропогенные источники поставляют довольно постоянное количество веществ в единицу времени независимо от расхода.

2. В естественных источниках концентрации довольно постоянны, поэтому количество веществ, переносимое в единицу времени, увеличивается с повышением расхода.

Т а б л и ц а 8.14. Состав (в мг/л) воды Рейна в местах его выхода из Швейцарских Альп (А) и пересечения границы ФРГ и Голландии (Б) [353]

	А	Б		А	Б
Ca^{2+}	40,7	83,6	$\text{C}_{\text{орг}}^{\text{а}}$	0,54	6,24
Mg^{2+}	7,2	10,8	PO_4^{3-}	0,037	0,90
Na^+	1,4	98,7	NH_4^+	0,042	1,53
K^+	1,2	7,4	$\text{Zn}_{\text{общ}}$	0,012	0,19
HCO_3^-	113,5	152,5	$\text{Cu}_{\text{общ}}$	0,004	0,023
SO_4^{2-}	36,0	77,8	$\text{Pb}_{\text{общ}}$	0,003	0,025
Cl^-	1,07	178,2	$\text{Cd}_{\text{общ}}$	< 0,001	0,003
NO_3^-	1,9	14,3			
SiO_2	3,7	5,5			

^а Растворенный органический углерод, выраженный в мг/л С.



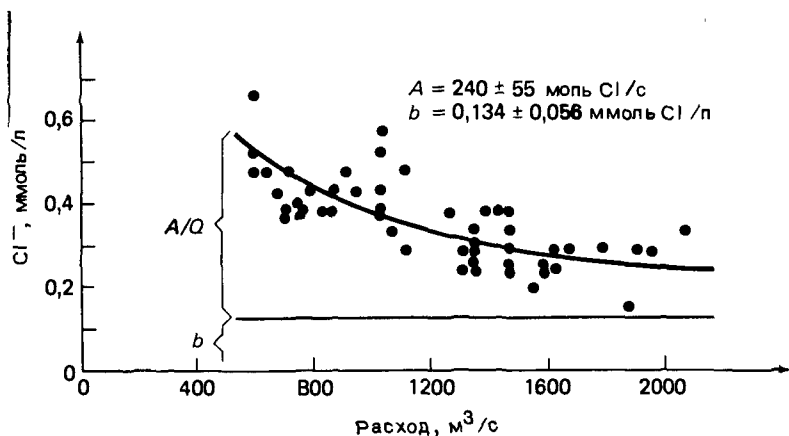
Р и с. 8.15. Теоретическая зависимость концентрации растворенного вещества от расхода реки для веществ, содержания которых обусловлены загрязнением. A — антропогенное поступление в единицу времени (по Дейвису и Цобристу [78]).

Если c — концентрация данного растворенного вещества, b — его естественная ("фоновая") концентрация, A — его антропогенное поступление в единицу времени, Q — расход реки в единицу времени, то в идеальном случае c должно описываться уравнением

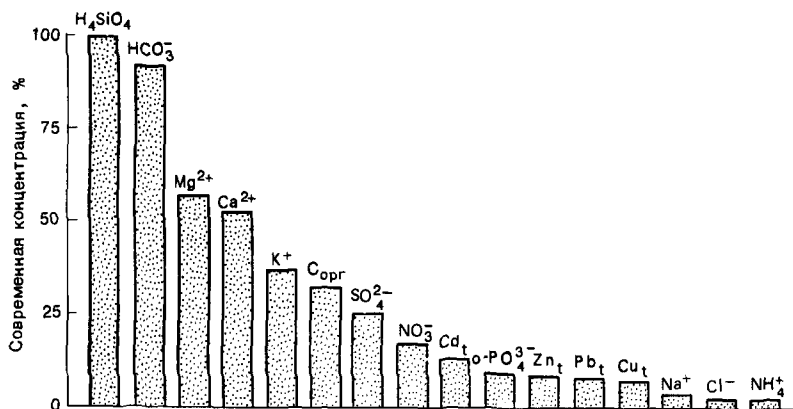
$$c = \frac{A}{Q} + b,$$

которое графически показано на рис. 8.15. Некоторые растворенные вещества достаточно хорошо соответствуют этой зависимости (рис. 8.16), а величина b , т.е. фоновое значение, может быть установлена по параметрам, дающим наилучшую линию регрессии.

Первые химические анализы вод Рейна относятся к 1854 г., что обеспечивает объективную оценку состава их главных элементов до сильного промышленного загрязнения. Как статистические, так и исторические данные показывают, что более 90% натрия и хлорида в низовьях Рейна являются антропогенными. Цобрист и Штумм пришли к выводу, что единственными растворенными веществами, не сильно подверженными влиянию деятельности человека, являются кремнезем и гидрокарбонат (рис. 8.17).



Р и с. 8.16. Зависимость концентрации хлорида в Рейне у Базеля, Швейцария, от расхода, а также "наилучшая" кривая регрессии, соответствующая модели, рассмотренной в тексте (по Цобристу и Штумму, в печати).



Р и с. 8.17. Вычисленные "природные" концентрации растворенных веществ в нижнем течении Рейна, выраженные в процентах от концентраций, ныне наблюдаемых близ границы ФРГ и Голландии (по Цобристу и Штумму, в печати). Заметим, что очень немногие вещества в главном русле не подверглись влиянию деятельности человека.

ВЫВОДЫ

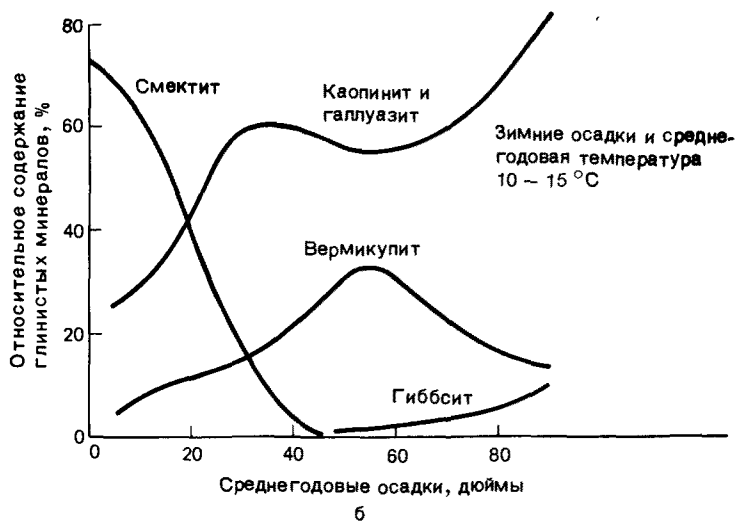
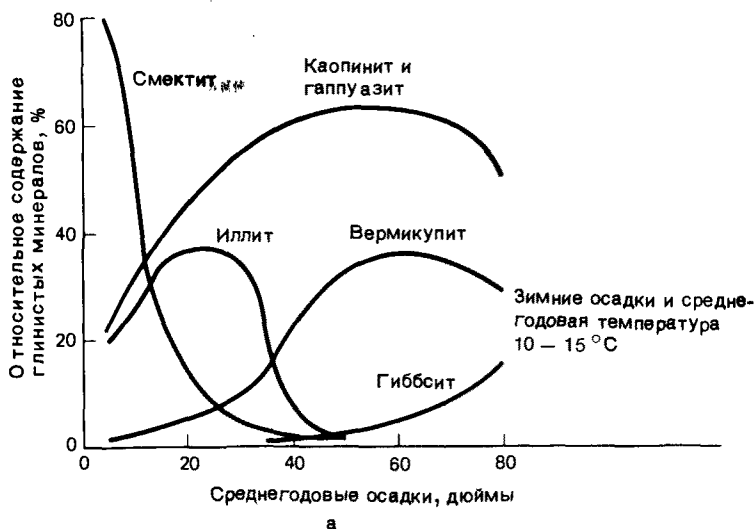
Термодинамический контроль образования глинистых минералов.

Образование глинистых минералов при выветривании находится обычно в качественном соответствии с термодинамическим прогнозом. Гиббсит формируется там, где воды сильно разбавлены, каолинит — в маломинерализованных водах, а смектит — в более минерализованных растворах. Химия природных вод тесно связана с дождевой водой, поэтому распределение почвенных глинистых минералов также тесно связано с атмосферными осадками (рис. 8.18). Исключение из этого правила составляют такие минералы, как вермикулит и иллит, которые обычно образуются в результате слабого изменения ранее существовавших фаз (слюд), а не являются совершенно новыми фазами. Хотя между типом глинистого минерала и химией воды наблюдается качественное соответствие, не ясно, в какой степени составы природных вод забуферены сосуществованием двух глинистых минералов, таких, как каолинит и смектит.

Факторы окружающей среды и химия вод. Ниже мы попытаемся сделать некоторые обобщения о связи химического состава вод и различных факторов окружающей среды. В данном случае, как и в большинстве обобщений, имеется ряд исключений, при этом особенно трудно сделать выводы о том, какой из нескольких факторов будет наиболее значимым в конкретной ситуации.

Тип горной породы. Воды магматических и метаморфических пород относительно разбавлены (минерализация, как правило, менее 500 мг/л, часто менее 100 мг/л) и содержат в качестве главного аниона гидрокарбонат, а главных катионов — натрий и кальций. Микрозернистые и стекловатые породы выветриваются быстрее и, следовательно, продуцируют более минерализованные воды, чем грубозернистые породы. Основные породы (базальты, габбро, амфиболиты) имеют тенденцию к образованию более концентрированных вод с более высокими отношениями $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}$ и $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ по сравнению с таковыми у кислых пород (гранитов, риолитов). Поступление растворенных веществ из атмосферы в сильно разбавленные воды магматических пород может быть столь же значительным, как и поступление из выветриваемых пород. Вещества в таких водах (Хаббард-Брук, Каскадные горы и др.), получаемые из выветриваемых пород, часто имеют высокие отношения $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}$ и $\text{Ca}^{2+}/\text{SiO}_2$. Главным источником растворенных веществ в этих водах не может быть преобразование полевого шпата в хорошо диагностируемый глинистый минерал; истинная природа реакции выветривания не установлена.

Единственно значимыми растворенными компонентами вод известняков и доломитов являются кальций, магний и гидрокарбонат, хотя обычно присутствует и сульфат, связанный с окислением пирита или с ассоциирующимся гипсом. Минерализация лимитируется растворимостью карбонатных минералов в воде, обогащенной CO_2 почвенной зоны. Минерализация вод составляет обычно



Р и с. 8.18. Состав глинистых минералов в поверхностных слоях остаточных почв, формирующихся на кислых (а) и основных (б) магматических породах Калифорнии (по Баршаду [12]).

100 – 600 мг/л. Известняки выветриваются быстрее магматических пород, поэтому воды известняков в среднем более минерализованы, чем воды магматических пород.

Среди кремнистых обломочных пород поведение аркозов подобно поведению гранитов. Песчаники и особенно глинистые сланцы ведут себя значительно сложнее. Наиболее распространенные минералы в глинистых сланцах — иллит и кварц — относительно слабоактивны в зоне выветривания, и их доля в химическом стоке сравнительно невелика. Глинистые сланцы обычно содержат пирит, который после окисления поставляет в раствор сульфат, а также кальцит, являющийся источником кальция. Воды глинистых сланцев часто содержат хлор и натрий. Последние, как полагают, генетически связаны с морской водой, погребенной в глинистых сланцах при их отложении, но форма, в которой эти ионы содержатся в глинистых сланцах, неизвестна. Таким образом, воды глинистых сланцев весьма изменчивы по составу. Они обычно содержат в качестве главных анионов сульфат или хлорид и отличаются более низким отношением кремнезем/сумма катионов по сравнению с водами магматических пород. Степень минерализации сильно варьирует.

Эвапориты "выветриваются" в процессе обычного растворения и могут дать начало водам с очень высокой соленостью. В типичных случаях главными анионами являются сульфат и/или хлорид, а катионами — натрий и кальций, хотя последний может варьировать в зависимости от природы эвапорита. Во влажных климатах эвапориты близ земной поверхности долгое время не сохраняются, поэтому минерализация поверхностных вод, как правило, невысока. В аридных климатах соленые воды, образующиеся при растворении эвапоритов, представляют собой обычное явление.

Высокие концентрации растворенного сульфата могут быть также обусловлены выветриванием сульфидных минералов в зонах оруденения и в некоторых магматических породах

Рельеф. С повышением рельефа скорость химического выветривания обычно возрастает. Это обусловлено прежде всего усилением физической эрозии, которая обнажает свежие породы для выветривания. Оценить роль одного рельефа часто не удастся, потому что различия в нем нередко сочетаются с различием типов пород, климата и растительности.

Климат. С увеличением дождевых осадков минерализация поверхностных вод понижается, однако общая масса растворенных веществ, перенесенных за единицу времени, возрастает. В целом снижение дождевых осадков увеличивает время контакта вод с породами, и испарение (гл. 9) становится более значительным.

Температура сама по себе играет, по-видимому, менее значительную роль, чем другие переменные, при условии, что присутствует жидкая фаза. Реакции выветривания протекают быстрее при повышенных температурах, но это во многих средах компенсируется тем, что физическая эрозия, обнажающая неизмененные коренные породы, идет быстрее при более низких температурах или на больших абсолютных высотах, т.е. при более низких температурах.

Растительность. Воздействие растительности достаточно сложно, ибо оно явно зависит от климата, типа пород и рельефа. С одной стороны, растительность поставляет в почву CO_2 и органические кислоты, повышающие скорость химического выветривания, с другой — стабилизирует почву и препятствует физической эрозии. Свежая порода в последнем случае не обнажается на поверхности, устанавливается непродолжительный контакт между дождевой водой и неизменной породой и скорость химического выветривания снижается. Уничтожение лесов приводит к повышению минерализации поверхностных вод, тот же эффект достигается при колонизации растениями площадей, ранее не имевших растительности, таких, как лавовые потоки.

Время. Время в смысле продолжительности контакта между породой и водой является, по-видимому, важнейшей переменной, определяющей химию стока в зонах развития магматических пород, но время контакта само по себе зависит от других параметров окружающей среды. Обильные осадки ведут к быстрому стоку воды и непродолжительному времени контакта. Важное значение имеет также локальный дренаж; хорошо дренируемые площади характеризуются кратким временем контакта, и с этим связана тенденция образования каолиновых почв; слабодренируемые площади имеют более длительные контакты, что приводит к образованию смектита в качестве глинистого минерала почв. Эффект проницаемости пород не прост. Если проницаемость высокая, то время контакта в вадозной зоне может быть кратким, потому что порода дренируется быстро, но это время может быть кратким или длительным в системе подземных вод, что зависит от местных гидрологических условий. Если проницаемость низкая, то инфильтрация может быть слабой, а контакт между водой и коренной породой — непродолжительным.

Растительность, стабилизируя почву, увеличивает время контакта начальных продуктов выветривания с дождевой водой. Следовательно, на залесенных площадях будет образовываться каолинит (или гиббсит). Если же вначале сформировался смектит, то он будет в почве выщелачиваться с образованием каолинита. Растительность играет, конечно, более активную роль, что выражается, в частности, в образовании кислой микросреды вокруг корешков. В отсутствие растительности первоначально образованный смектит был бы, вероятно, эродирован, прежде чем превратиться в каолинит.

Обзорная задача. Получите химические анализы вод из вашего района. Попытайтесь установить вероятные источники растворенных ингредиентов и оцените, в какой степени равновесие (включая твердые фазы) может влиять на химический состав этих вод.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Читателю настоятельно рекомендуется изучить публикации, приведенные в этой главе. Оригинальные статьи содержат значительно большую информацию, чем представленные здесь краткие обобщения.

Испарение и соленые воды

Испарение является главным процессом гидрологического цикла. Из дождевых вод, которые выпадают на континенты, более половины возвращается в атмосферу путем прямого испарения или транспирации растениями. Общий эффект испарения состоит в удалении из раствора чистой H_2O , поэтому концентрации всех растворенных компонентов возрастают. Хотя испарение происходит во всех климатических зонах, однако только в относительно аридных условиях концентрация растворенных веществ становится главным фактором, контролирующим состав воды. Основные принципы эволюции рассолов, не связанных генетически с морской водой, изложены Джонсом [191]. Эти принципы были расширены и переведены на количественную основу Гаррелсом и Маккензи [124] и Харди и Эгстером [143].

ИСПАРИЕНИЕ ВОД ИСТОЧНИКОВ СЬЕРРА-НЕВАДЫ

Гаррелс и Маккензи [124] рассчитали, что должно произойти с водой источников Сьерра-Невады (гл. 7) при ее прогрессивном выпаривании. В расчетах предполагалось, что:

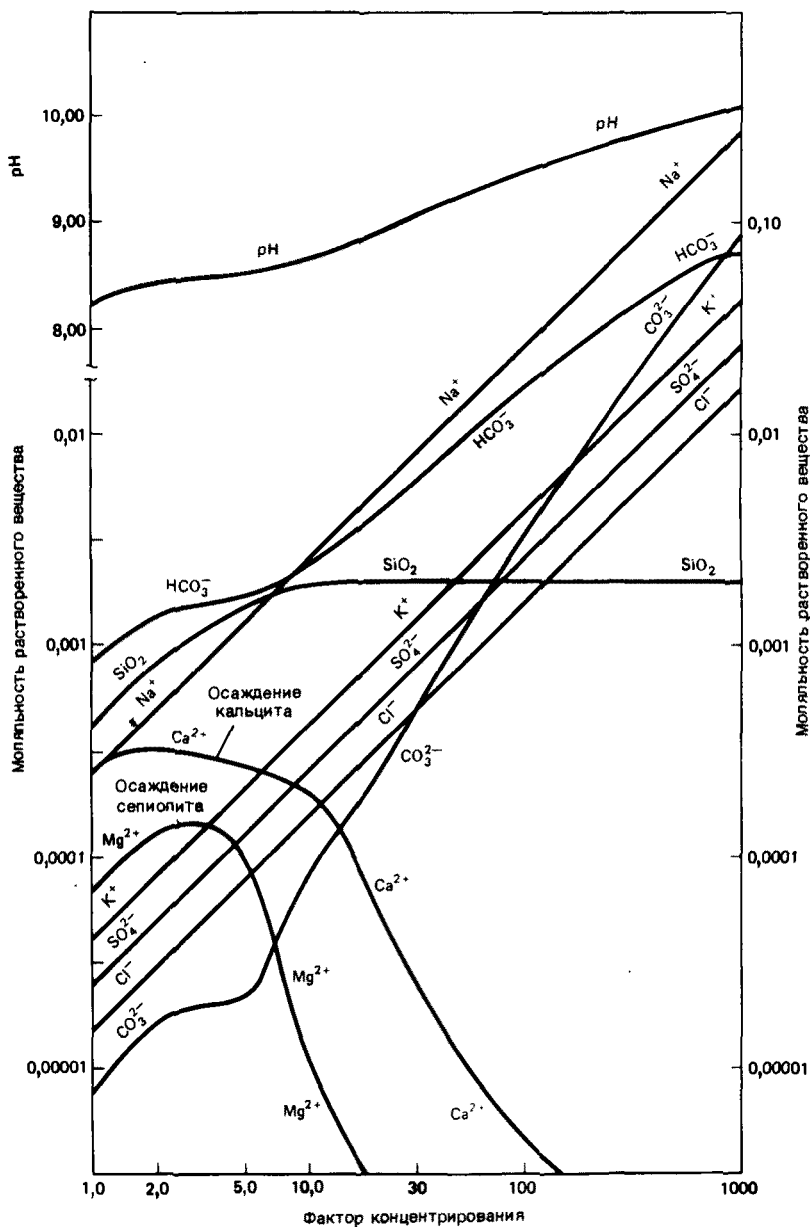
1. Поддерживались постоянными $P_{CO_2} = 10^{-3.5}$ атм и температура, равная $25^\circ C$.

2. Всякий раз, когда вода становилась насыщенной по отношению к твердой фазе, эта фаза осаждалась и раствор оставался равновесным с ней.

3. Отсутствовали реакции воды с какими-либо суспендированными осадками или с окружающей средой, за исключением потери CO_2 и H_2O .

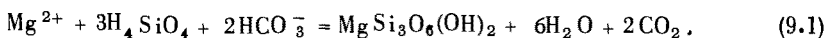
Таким образом, расчеты воспроизводят то, что могло бы произойти, если бы реки Сьерра-Невады попали в один из аридных бассейнов Невады.

Результаты расчетов приведены на рис. 9.1. Уже после небольшого испарения должно начаться осаждение кальцита. При дальнейшем испарении осаждение кальцита будет продолжаться до тех пор, пока из раствора не исчезнет почти весь кальций. Согласно расчетам, следующим будет осаждаться сепиолит, представленный формулой $MgSi_3O_6(OH)_2$. Теоретически доломит должен осаждаться раньше сепиолита, но в связи с тем, что скорость осаждения доломита очень низкая по сравнению со скоростью осаждения сепиолита, Гаррелс и Маккензи пришли к выводу, что более реально выпадение сепиолита. Осаждение



Р и с. 9.1. Результаты расчетов по выпариванию вод источников Сьерра-Невады при 25°C и $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}$ (по Гаррелсу и Маккензи [124]).

сепиолита приведет к удалению из раствора Mg^{2+} и SiO_2 и к снижению щелочности (содержание гидрокарбонатного или карбонатного иона):



Осаждение будет продолжаться, пока не израсходуется почти весь Mg^{2+} . Дальнейшее испарение вызовет осаждение аморфного кремнезема. Какие-либо соли K^+ или Na^+ в рассматриваемых условиях выпасть не смогут. При осаждении кальцита и сепиолита величина pH остается относительно постоянной, а затем устойчиво возрастает до значения, близкого к 10. Конечным результатом выпаривания (когда вода сконцентрируется в 1000 раз) должен быть сильнощелочной рассол карбоната натрия. Состав рассолов, полученный в результате расчетов, в общих чертах проявляет сходство с природными водами некоторых соленых озер западной части США. Тем самым подтверждается, что формирование химического состава вод этих озер может быть объяснено простым выпариванием маломинерализованных вод источников, состав которых контролируется реакциями между дождевой водой и изверженными породами.

ХИМИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ И МОДЕЛЬ ХАРДИ — ЭГСТЕРА

Чтобы охватить более широкий диапазон начальных составов вод, подвергающихся испарению, Харди и Эгстер [143] обобщили расчетную процедуру Гаррелса и Маккензи. Наиболее важной составной частью их модели является концепция *химического разделения*. Рассмотрим равновесный с гипсом раствор, в котором $m_{Ca^{2+}} = m_{SO_4^{2-}}$. При выпаривании этого раствора гипс будет

осаждаться, но в связи с тем, что соотношение ионов кальция и сульфата в растворе и твердой фазе одинаково, его величина в растворе в процессе испарения изменяться не будет. Теперь рассмотрим раствор, также равновесный с гипсом, но в котором $m_{Ca^{2+}} = 2m_{SO_4^{2-}}$. Если пренебречь коэффициента-

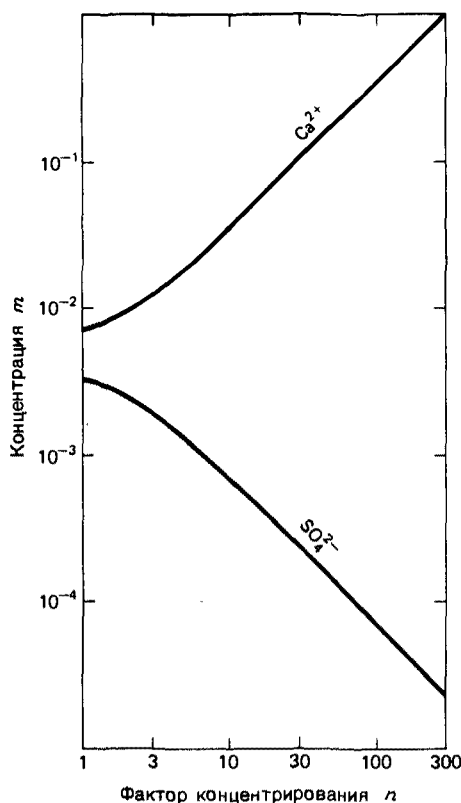
ми активности и принять, что произведение растворимости гипса равно $10^{-4.61}$, то

$$m_{Ca^{2+}} = 7,01 \cdot 10^{-3}, \quad m_{SO_4^{2-}} = 3,50 \cdot 10^{-3}.$$

Допустим, что мы выпариваем этот раствор до тех пор, пока масса оставшейся воды не будет равна $1/n$ ее первоначальной величины (n — фактор концентрирования). При этом будет осаждено y молей гипса на килограмм исходной воды. Концентрации Ca^{2+} и SO_4^{2-} станут равными

$$m_{Ca^{2+}} = n(7,01 \cdot 10^{-3} - y), \quad (9.2)$$

$$m_{SO_4^{2-}} = n(3,50 \cdot 10^{-3} - y). \quad (9.3)$$



Р и с. 9.2. Изменение концентраций Ca^{2+} и SO_4^{2-} в процессе выпаривания раствора, равновесного с гипсом, при начальном условии $m_{\text{Ca}^{2+}} = 2 m_{\text{SO}_4^{2-}}$ (поправки на активность игнорировались).

Если раствор находится в равновесии с гипсом, то

$$K_{\text{пр}} = 10^{-4,61} = n^2 (7,01 \cdot 10^{-3} - \gamma) (3,50 \cdot 10^{-3} - \gamma).$$

При любом значении n это квадратное уравнение может быть решено относительно γ . Подстановка этой величины в уравнения (9.2) и (9.3) приводит к получению соответствующих концентраций Ca^{2+} и SO_4^{2-} . Результаты расчетов показаны на рис. 9.2. Из них следует важное заключение о том, что Ca^{2+} (присутствующий в более высокой относительной концентрации) накапливается в растворе, а SO_4^{2-} (присутствующий в более низкой относительной концентрации) удаляется, пока его концентрация не станет исчезающе мала. Если бы мы начали с условия, что $m_{\text{SO}_4^{2-}} = 2 m_{\text{Ca}^{2+}}$, то расчет был бы идентич-

ным, за исключением того, что в растворе накапливался бы сульфатный ион, тогда как концентрация кальция стала бы исчезающе мала.

Приведенный выше расчет является иллюстрацией общего принципа: *всякий раз, когда в процессе испарения осаждается бинарная соль и эффективное отношение двух ионов в соли отличается от отношения концентраций этих ионов в растворе, дальнейшее испарение будет приводить к увеличению содержания иона, присутствующего в растворе в более высокой относительной концентрации, и к снижению содержания иона, присутствующего в более низкой относительной концентрации* (термин "эффективное отношение" использован вместо термина "отношение", чтобы охватить такие соли, как карбонаты, где ион в твердой фазе (CO_3^{2-}) может быть иным, чем в растворе (HCO_3^-); см. ниже). Основная идея химического разделения заключается в том, что из двух ионов, которые входят в состав соли, осаждающейся в процессе испарения, один будет накапливаться, а концентрация другого станет очень низкой.

Модель Харди — Эгстера интерпретирует химический состав вод, подвергающихся испарению, через последовательность химических разделений (рис. 9.3). Почти во всех природных водах первым осаждающимся минералом, и, следовательно, вызывающим первое химическое разделение является кальцит. Дальнейшее поведение раствора зависит от того, будет ли концентрация кальция (в эквивалентах) больше или меньше карбонатной щелочности (в эквивалентах), т.е. будет ли $2m_{\text{Ca}^{2+} \text{ сум}}$ больше или меньше, чем $(m_{\text{HCO}_3^- \text{ сум}} + m_{\text{CO}_3^{2-} \text{ сум}})$, где индекс "сум" означает суммарную аналитическую концентрацию. В воде, растворенные вещества которой полностью обусловлены атмосферной CO_2 и растворением кальцита, уравнение баланса зарядов (гл. 3) имеет вид

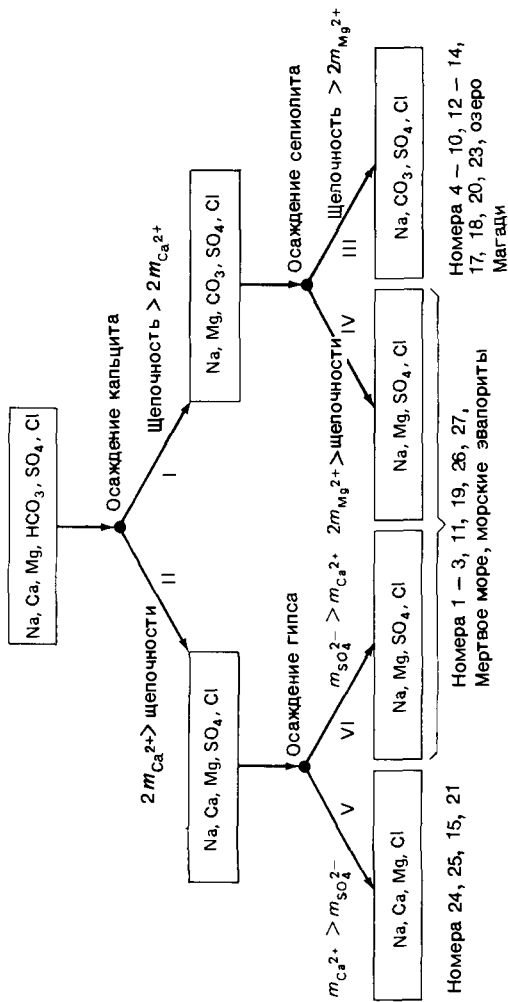
$$2m_{\text{Ca}^{2+}} + m_{\text{H}^+} = m_{\text{HCO}_3^-} + 2m_{\text{CO}_3^{2-}} + m_{\text{OH}^-}.$$

Если величины m_{H^+} и m_{OH^-} ничтожно малы, то

$$2m_{\text{Ca}^{2+}} = m_{\text{HCO}_3^-} + 2m_{\text{CO}_3^{2-}}. \quad (9.4)$$

Выпаривание такой воды приведет к осаждению CaCO_3 , но накопление Ca^{2+} относительно щелочности (или наоборот) наблюдаться не будет (если равновесие с кальцитом и атмосферой будет поддерживаться, состав воды в процессе выпаривания не изменится). Таким образом, уравнение (9.4) определяет "точку равновесия" химического разделения. Если в каком-либо растворе критерий, выраженный уравнением (9.4), не выдерживается, то при испарении будет возрастать концентрация Ca^{2+} или щелочность.

Если концентрация кальция меньше щелочности, то при выпаривании почти весь кальций будет удален из раствора и раствор приобретет тенденцию к переходу в щелочной карбонатный рассол (вариант I, рис. 9.3). И наоборот, когда концентрация кальция больше щелочности, из раствора будут почти пол-



Р и с. 9.3. Некоторые возможные варианты модели выпаривания природных вод (по Харди и Эгстеру [143], с изменениями). Числа соответствуют анализам, приведенным в табл. 9.1. Они показывают, как эти результаты могут интерпретироваться по первоначальной модели Харди – Эгстера. Это не означает, что в действительности процессы в каждом озере точно соответствуют модели.

ностью удалены карбонатные формы и раствор приобретет тенденцию к переходу в почти нейтральный сульфатный или хлоридный рассол (вариант II, рис. 9.3). В случае варианта I очередное химическое разделение будет вызвано осаждением сепиолита. Харди и Эгстер использовали вслед за Гаррелсом и Маккензи в своей первоначальной модели сепиолит, а не доломит в качестве фазы, обогащенной магнием. Одной из причин такого выбора было то, что их программа для расчетов на ЭВМ не включала такие двойные соли, как доломит. Осаждение сепиолита (уравнение 9.1) и соответствующее химическое разделение включают три формы, а именно Mg^{2+} , HCO_3^- и H_4SiO_4 . Практически важным критерием является, будет ли $2m_{Mg^{2+} общ}$ больше или меньше карбонат-

ной щелочности, остающейся после осаждения кальцита. Если концентрация магния (в эквивалентах) меньше остающейся щелочности (вариант III), то вода станет карбонатным щелочным рассолом. Вариант I и следующий за ним вариант III есть следствие предположений Гаррелса и Маккензи (см. выше). Если концентрация магния больше остающейся щелочности (вариант IV), то раствор в конце концов станет сульфатным или хлоридным рассолом, не содержащим карбоната.

В варианте II следующим, вероятнее всего, будет осаждение гипса, вызывающее химическое разделение, которое уже обсуждалось. Если концентрация Ca^{2+} , остающегося после осаждения кальцита, выше концентрации SO_4^{2-} (вариант V), то конечный рассол будет содержать в качестве главных растворенных веществ хлориды Na, Ca и Mg. Если выше концентрация SO_4^{2-} (вариант VI), то конечный рассол будет состоять из хлоридов и сульфатов, в которых главными катионами будут натрий и магний. Примеры природных рассолов, приближенно иллюстрирующие различные пути эволюции, даны на рис. 9.3, а некоторые результаты химического анализа – в табл. 9.1. Наиболее важные выводы к которым можно прийти, следуя модели Харди – Эгстера, состоят в том, что рассолы должны быть химически простыми, содержащими в качестве главных составных частей лишь несколько ионов, и что состав конечного рассола определяется составом той маломинерализованной воды, из которой этот рассол образуется.

Более сложная модель, основанная на принципах Харди и Эгстера [143], была предложена Друби и др. [94] и Аль-Друби и др. [1].

МОДИФИКАЦИЯ МОДЕЛИ ХАРДИ – ЭГСТЕРА

Модель, представленная выше, является, очевидно, сильным упрощением реального мира. Здесь мы обсудим некоторые важные процессы, которые не были учтены первоначальной моделью, а затем рассмотрим конкретные примеры природных систем.

Образование карбоната магния. Оба рассмотренных выше расчета принимают в качестве главного фактора, контролирующего концентрацию магния в растворе, образование сепиолита. Хотя сепиолит в некоторых случаях и выполняет эту роль, наиболее обычными природными фазами, содержащими маг-

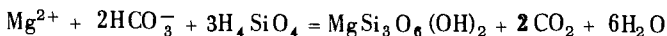
Таблица 9.1. Анализы рассолов из соленых озер западной части Северной Америки а,б (мг/кг) [105]

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	Кампус- Лейк № 7, Британ- ская Ко- лумбия	Баску- Лейк № 1, Вашинг- тон	Хот-Лейк, Вашинг- тон	Пенор- Лейк, Вашинг- тон	Соул- Лейк, Вашинг- тон	Харни- Лейк, Орегон	Саммер- Лейк, Орегон	Алка- Валли, Орегон	Эйберт- Лейк, Орегон	Сертрайз- Валли, Калифор- ния	Грейт- Солт- Лейк, Юта	Хони- Лейк, Кали- форния	Пира- мид- Лейк, Невада	Уинне- мукка- Лейк, Невада
SiO ₂	—	—	—	22	101	31	103	542	645	36	48	55	1,4	11
Ca	Сп ^б	—	640	3	3,9	7	Сп	—	—	11	241	—	10	4,2
Mg	34 900	42 400	22 838	20	23	Сп	Сп	—	—	31	7,200	—	113	4,5
Na	10 900	13 660	7 337	5 360	12 500	8626	6 567	117 000	119 000	4 090	83 600	18 300	1 630	4 350
K	—	1 570	891	—	—	336	264	8 850	3 890	11	4 070	1 630	134	—
HCO ₃	2 400	3 020	6 296	6 090	12 270	4 425	5 916	2 510	—	1 410	251	5 490	1 390	744
CO ₃	—	—	—	3 020	5 130	—	91 400	—	60 300	664	—	8 020	—	128
SO ₄	160 800	195 710	103 680	2 180	6 020	1 929	695	46 300	9 230	900	16 400	12 100	264	918
Cl	200	1 690	1 668	1 360	4 680	6 804	3 039	45 700	115 000	4 110	140 000	9 680	1 960	5 290
M ^в	209 000	258 000	143 000	18 000	40 700	22 383	16 633	314 000	309 000	10 600	254 000	52 900	5 510	11 100
pH	—	—	—	—	—	—	—	10,1	9,8	9,2	7,4	9,7	—	8,7

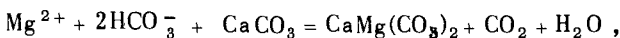
	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
	Карсон-Синк, Невада	Роудс-Марш, Невада	Моно-Лейк, Кали-форния	Дип-Спрингс-Лейк, Кали-форния	Сэлин-Валли, Кали-форния	Оуэнс-Лейк, Кали-форния	Дес-Валли, Кали-форния	Серлз-Лейк, Кали-форния	Сода-Лейк, Кали-форния	Брис-толл-Драй-Лейк, Кали-форния	Кадис-Лейк, Кали-форния	Дэни-Лейк, Кали-форния	Солтон-Си, Кали-форния
SiO ₂	19	142	14		36	299							20,8
Ca	261	17	4,5	3,1	286	43		16		43 296	4 504	325	505
Mg	129	0,5	34	1,2	552	21	150			1 061	412	108	581
Na	56 800	3 680	21 500	111 000	103 000	81 398	109 318	110 000	114 213	57 365	22 603	137 580	6 249
K	3 240	102	1 170	19 500	4 830	3 462	4 043	26 000	Сп	3 294	1 038		112
HCO ₃	322	23	5 410	9 360	614	52 463						Сп	232
CO ₃		648	10 300	22 000				27 100	12 053				
SO ₄	786	2 590	7 380	57 100	22 900	21 220	44 356	46 000	52 026	223	280	13 397	4 139
Cl	88 900	3 070	13 500	119 000	150 000	53 040	140 196	121 000	124 618	172 933	44 764	119 789	9 033
M ^в	152 000	10 400	56 600	335 000	282 360	213 700	299 500	336 000	305 137	279 150	73 600	271 200	20 900
pH	7,8	9,5	9,6		7,35								

а Химический состав этих вод на рис. 9.3 интерпретирован с точки зрения первоначальной модели Харди — Эггстера, б Сл — следы, в М — общая минерализация.

ний, по-видимому, являются обогащенный магнием смектит [192, 118], доломит или высокомагнезиальный кальцит. Стехиометрия образования Mg-смектита аналогична стехиометрии образования сепиолита. Если рассмотреть реакции



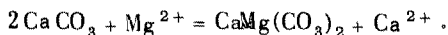
и сепиопит



доломит

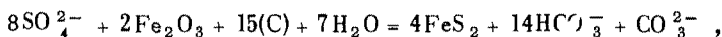
то можно заметить, что результаты их очень сходны. В обоих случаях осаждению благоприятствует увеличение щелочности, одинаково и отношение Mg^{2+} к удаляемой щелочности. Таким образом, с точки зрения химического разделения не имеет значения, удаляется ли Mg^{2+} в форме карбоната или силиката.

Последнее обстоятельство приобретает существенное значение, когда доломитизация происходит без избытка щелочности:



В этих условиях Ca^{2+} может накапливаться в растворе или осаждаться в форме гипса. В обоих случаях конечный результат, очевидно, будет отличаться от предсказанного по первоначальной модели Харди — Эгстера. Эгстер и Харди [105] детально обсудили, как должна быть изменена общая модель, чтобы включить как высокомагнезиальный кальцит, так и доломит.

Восстановление сульфатов. Восстановление сульфата до сульфидных форм является дополнительным процессом, приводящим к удалению сульфатов из природных вод. В рассолах довольно легко возникают бескислородные условия (гл. 12), так как растворимость кислорода в воде снижается с ростом солености. Восстановление сульфатов может быть представлено уравнением



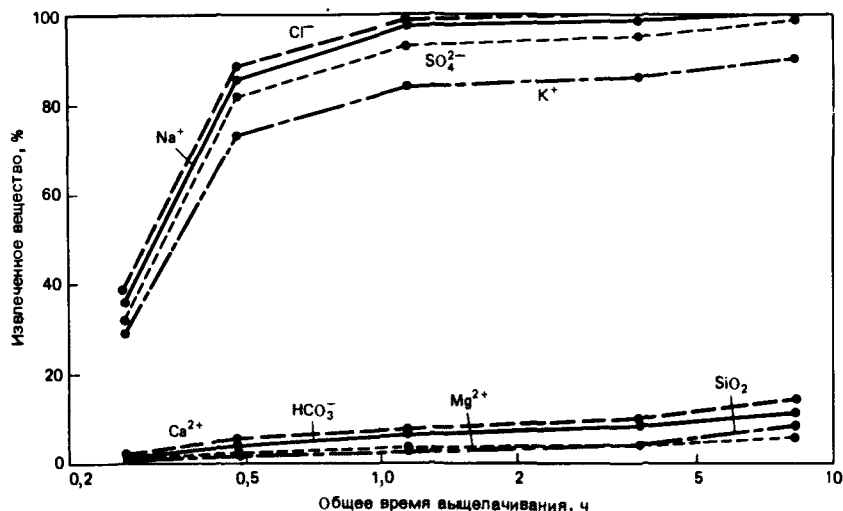
где (C) — органический углерод, Fe_2O_3 — реагирующие минералы железа в осадках, с которыми вода находится в контакте. Общий эффект реакции состоит в "превращении" SO_4^{2-} в эквивалентное количество HCO_3^- и CO_3^{2-} , которые могут осаждаться в форме карбонатов кальция или магния либо накапливаться в растворе. Результат процесса удачно иллюстрируется сравнением химического состава воды двух эвапоритовых бассейнов, примыкающих к озеру Чад в Африке [105, 107]. Один из бассейнов содержал щелочной $\text{Na} - \text{CO}_3$ -рассол, другой — близкий к нейтральному $\text{Na} - \text{Cl} - \text{SO}_4$ -рассол. Источник воды для обоих бассейнов был в сущности одним и тем же, однако в первом случае происходило восстановление сульфатов в ходе подземного стока из озера, а во втором оно отсутствовало.

Восстановлением сульфатов объясняются неожиданно низкие их концентрации в некоторых водах, а также небольшие по сравнению с предсказанными количества сульфатных минералов в осадках многих древних соленых озер.

Ионный обмен и адсорбция. Когда вода течет в пористой среде (осадок или порода), между ионами воды и ионами, адсорбированными средой, происходят обменные реакции. Нейтральные формы (а именно H_4SiO_4) и даже сульфатный ион могут также адсорбироваться на поверхности твердых тел. Катионообменные емкости большинства осадков и пород являются достаточно большими, чтобы оказывать значительное влияние на состав фильтрующихся через них вод.

Главным ионом, на содержание которого особенно сильно влияют обменные реакции, является калий. За исключением очень высоких концентраций, калий не осаждается в виде какой-либо соли, а расчеты, подобные описанным выше [124, 143], показывают, что калий, как и натрий, должен в процессе испарения просто накапливаться в растворе. Однако практически в соленых водах калий почти всегда обеднен по сравнению с натрием. Эгстер и Джонс [106] показали, что такое обеднение наблюдалось только в тех случаях, когда вода протекала ниже поверхности земли (но не в самом озере), и убедительно доказали, что удаление калия связано с сорбцией на криптористаллических поверхностях или с ионным обменом. Если осадок, в котором обменные позиции заняты в основном Ca^{2+} , поместить в относительно соленую воду, то одновалентные ионы должны вытеснить двухвалентный кальций (гл. 4). В ионообменных реакциях, включающих глинистые минералы или цеолиты, ион калия поглощается значительно сильнее иона натрия, что и приводит к удалению калия из раствора. Кальций, выделяемый в процессе обмена, вероятно, осаждается в той же среде в форме карбоната. С самого начала обмениваемым катионом часто является кальций, потому что многие районы, которые сейчас относятся к аридным, в период позднего плейстоцена находились в области более влажного климата. Воды тогда были менее минерализованными, а ионообменные среды стремились поглотить из этих вод в качестве основного обмениваемого катиона кальций. Биологическое потребление также может приводить к удалению калия из вод, но в регулировании концентрации калия в соленых водах оно, по-видимому, все же менее важно, чем адсорбция и ионный обмен.

Циклы влажных и сухих периодов. Модель Харди — Эгстера основана на предположении, что маломинерализованная вода, попадающая в аридный бассейн, подвергается непрерывному испарению, пока не превратится в концентрированный рассол. Однако в природе нередко встречаются полное выпаривание воды и осаждение всех растворенных веществ в течение сухого периода с последующим частичным растворением этих веществ во влажный период. Вода, подвергающаяся испарению, часто находится в порах аллювиальных отложений или в виде неглубоких грунтовых вод, а не является водой открытого озера. Если в начале процесса вода была уже соленой, то осаждающиеся соли могут образовать кристаллические корки и выцветы на поверхности земли. Если она была относительно разбавленной, соли могут осаждаться непосредственно в виде осадков.



Р и с. 9.4. Результаты опыта, имитирующего цикл испарение — растворение. Большой объем дождевой воды из района Типо-Марш, Невада, с добавками солей был выпарен на чистом кварцевом песке. Песок затем был обработан последовательно несколькими объемами дистиллированной воды, а вещества, перешедшие в воду, проанализированы. График показывает процентное содержание извлеченных за определенное время веществ от их исходных количеств. За 8 ч контакта с дистиллированной водой растворилось лишь небольшая часть кремнезема, кальция, магния и гидрокарбоната (по Дриверу и Смитсу [91]).

редственно под поверхностью земли или в зоне капиллярных вод над зеркалом грунтовых вод, если последнее близко к поверхности.

На стадии испарения все растворенные в воде вещества осаждаются как твердые фазы примерно в том порядке, который предусмотрен моделью Харди — Эгстера. На стадии последующего растворения хорошо растворимые минералы (такие, как соли натрия) переходят в раствор быстро, тогда как менее растворимые (гипс, кальцит и особенно кремнезем) — медленно (рис. 9.4). Конечным результатом цикла испарение — растворение является вода, которая почти полностью включает все ионы, осаждающиеся в форме высокорастворимых солей, но теряет часть ионов, осаждающихся в форме менее растворимых соединений. Химический состав конечного раствора контролируется *кинетикой* растворения осажденных фаз, а не в строгом соответствии с их растворимостями. Воды, образующиеся в результате таких циклов, могут быть сильно ненасыщенными относительно гипса, аморфного кремнезема и сепиолита, хотя исходная вода при испарении явно теряла кальций, сульфат, кремнезем и магний. Этот процесс обсуждается ниже в одном из примеров данной главы.

ПРИМЕРЫ

Бассейн озера Магади, Кения. Озеро Магади — это соляно-щелочное озеро в долине Восточно-Африканского рифта. Большую часть времени "озеро" покрыто твердой треной $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с небольшими лужами воды близ берегов, где выходят источники. Непосредственно под своей поверхностью трона содержит поровые рассолы, которые и принимаются за озерные рассолы. Гидрохимия бассейна Магади была детально изучена Эгстером [104] и Джонсом и др. [194].

Озеро расположено в наиболее низкой части долины рифта, где температуры высокие, а осадков очень мало из-за экранирующего влияния окружающих высот. Коренные породы в долине рифта сложены преимущественно вулканогенными трахитами, а примыкающих высот — гранитами. Главный источник воды для бассейна озера Магади — дожди, выпадающие в горах. Там в течение всего года текут речки, вода которых менее минерализована по сравнению с водой источников Сьерра-Невады (гл. 7). Когда вода стекает по обрывам в долину рифта, она быстро концентрируется благодаря испарению, а у основания обрывов исчезает в аллювиальных отложениях. Непрерывного поверхностного стока в озеро Магади нет. Протекая через аллювиальные отложения, вода становится еще более концентрированной за счет испарения. Лишь часть ее опускается до глубин, достаточных для ее нагрева (геотермический градиент в долине рифта очень высок). Вода вновь выходит на поверхность в виде источников у берегов озера. Здесь она имеет уже высокую концентрацию солей (табл. 9.2). Двигаясь через "озеро", как поровый рассол в твердой троне, вода подвергается дальнейшему испарительному концентрированию.

Исследуя химический состав вод, Эгстер [104] и Джонс и др. [194] выбрали для демонстрации эффекта испарения хлоридный ион. Происхождение хлоридов в этой системе, по-видимому, полностью связано с дождевой водой. Поскольку хлориды не поступают и не удаляются в заметных количествах благодаря их взаимодействию с породами и не осаждаются в форме солей, пока вода не достигнет очень высокой солености, их концентрация в воде является индикатором степени выпаривания, начиная с момента выпадения дождя. Если концентрацию любого другого иона (например, натрия, рис. 9.5) нанести на диаграмму в виде функции концентрации хлорида, то может быть выяснено, в каких размерах концентрация иона контролируется процессом испарения. Видна также степень влияния других процессов на его концентрацию. На диаграмме в логарифмических координатах точки, соответствующие прогрессивному выпариванию воды, должны ложиться на линию, проходящую под углом 45° , независимо от исходного соотношения концентраций наносимых на диаграмму ионов.

Диаграмма зависимости концентрации натрия от концентрации хлорида (рис. 9.5) показывает, что большинство точек ложатся вблизи линии, имеющей наклон 45° , при изменении концентрации на четыре порядка. В относительно маломинерализованных водах нагорных рек концентрация натрия возрас-

Т а б л и ц а 9.2. Химический состав вод (мг/кг) системы озера Магади [194]

	Na	K	Ca	Mg	HCO ₃	CO ₃	SO ₄	Cl	SiO ₂	pH
Ручьи на склонах котловины (средний состав)	19	5	9,6	4,7	74	—	11	8,8	30	7,6
Горячие источники ($t > 50^{\circ}\text{C}$)	11 400	204	a	a	12 800	4 180	171	5 430	87	9,3
(средний состав)										
Теплые источники ($t < 50^{\circ}\text{C}$)	10 400	122	"	"	7 680	5 560	197	5 300	64	9,7
(средний состав)										
Главное озеро, поверхностные рассолы (средний состав)	106 000	1580	"	"	5 000	83 600	1680	64 500	819	10,5

^aНиже предела обнаружения

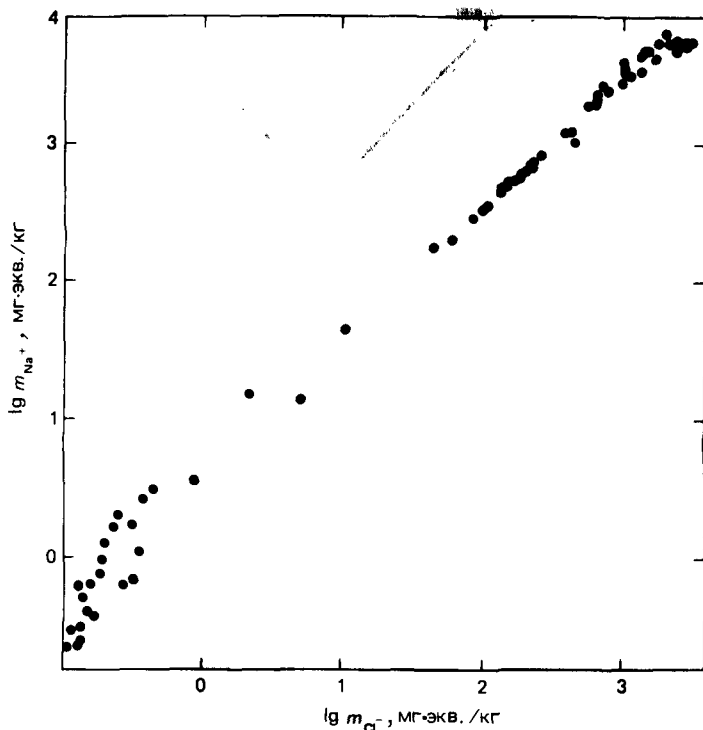


Рис. 9.5. Концентрации натрия и хлоридов в водах района озера Магади (по Эстеру и Харди [105]).

тает быстрее концентрации хлорида, свидетельствуя о влиянии выветривания полевого шпата, тогда как при очень высоких концентрациях быстрее возрастает содержание хлорида в связи с осаждением натрия в форме троны. Между этими крайними позициями концентрация натрия, по-видимому, контролируется простым испарительным концентрированием.

Кальций и магний ведут себя так, как это предсказано моделью Харди – Эгстера. В водах маломинерализованных нагорных рек они составляют главную фракцию катионов (в воде некоторых рек более 50%). Когда концентрация хлоридов возрастает, концентрации кальция и магния снижаются и в источниках вокруг озера Магади выходят за пределы аналитического обнаружения (примерно 1 мг/кг). В нагорных реках

$$2m_{\text{Ca}^{2+}} < m_{\text{HCO}_3^-} + 2m_{\text{CO}_3^{2-}}$$

и

$$2m_{\text{Ca}^{2+}} + 2m_{\text{Mg}^{2+}} < m_{\text{HCO}_3^-} + 2m_{\text{CO}_3^{2-}},$$

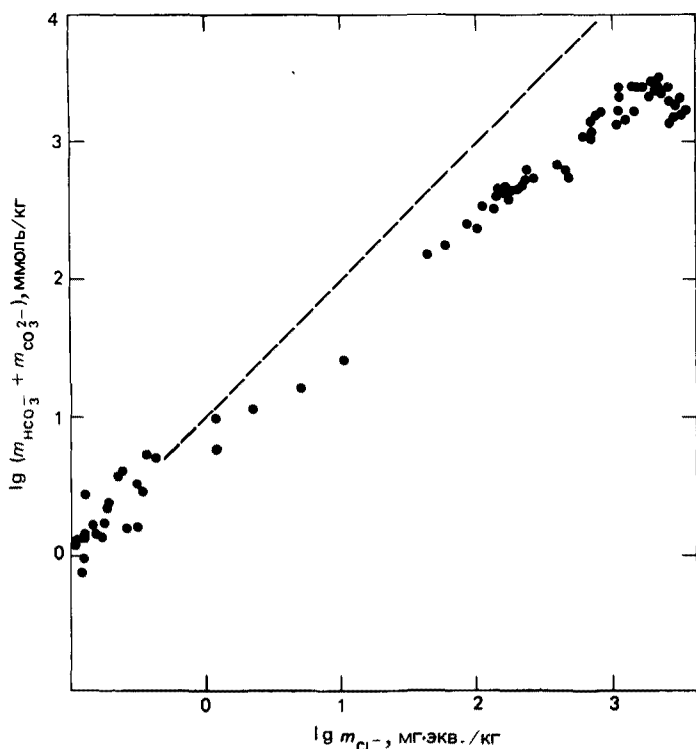
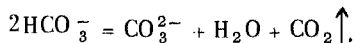


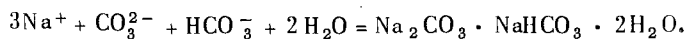
Рис. 9.6. Карбонатные формы и хлориды в водах района озера Магеди. Пунктирная линия с наклоном 45° соответствует положению точек, ожидаемому при простом испарении (по Эгстеру и Харди [91]).

поэтому предполагается, что кальций осаждается в форме карбоната, а магний — в форме карбоната или силиката.

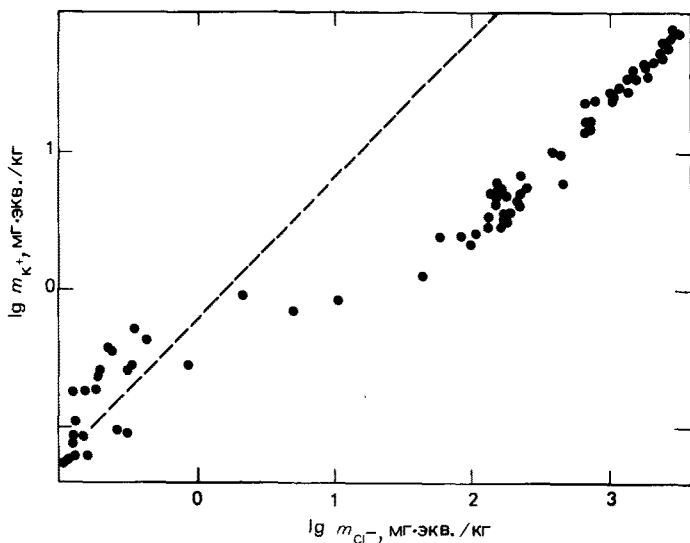
Карбонатные формы удаляются из раствора при всех концентрациях (рис. 9.6). На ранних стадиях удаление происходит главным образом за счет осаждения карбоната кальция и карбоната или силиката магния. На промежуточных стадиях HCO_3^- переходит в CO_3^{2-} в соответствии с возрастающими величинами pH. При этом теряется CO_2 :



На конечных стадиях в процессе осаждения троны из раствора удаляются как CO_3^{2-} , так и HCO_3^- :

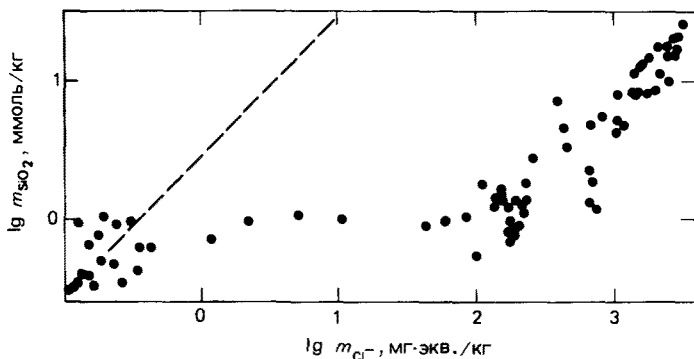


трона

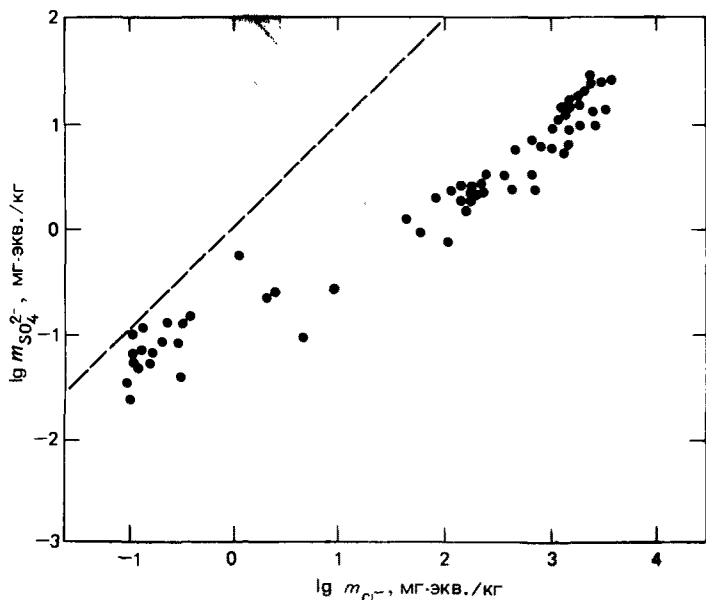


Р и с. 9.7. Калий и хлорида в водах района озера Магади. Изменение наклона при концентрации Cl^- около 100 мг-экв./кг соответствует переходу подземных рассолов в рассолы озера (по Эгстеру и Харди [91]).

Поведение калия и кремнезема является очень сходным (рис. 9.7 и 9.8). Калий удаляется из раствора, вероятно, в результате катионного обмена, когда вода течет ниже поверхности земли, а затем его концентрация возрастает, как и следует ожидать в рассолах озера. Концентрация кремнезема в мало-минерализованных водах гор относительно однообразна; она остается примерно



Р и с. 9.8. Кремнезем и хлориды в водах района озера Магади. Снова отметим, что изменение наклона наблюдается при переходе подземных рассолов в рассолы озера (по Эгстеру и Харди [91]).

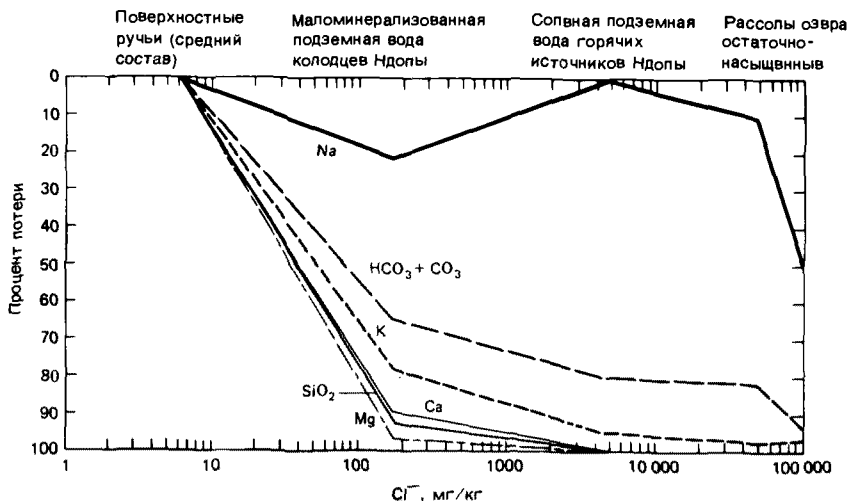


Р и с. 9.9. Сульфаты и хлориды в водах из района озера Магади. Пунктирная линия с наклоном в 45° соответствует положению точек, ожидаемому при простом испарении (по Джонсу и др. [194], с изменениями).

постоянной (50 мг/кг) во время подземной фазы эволюции состава воды, а в озерных рассолах увеличивается несколько медленнее, чем концентрация хлоридов. Потерю кремнезема в эту фазу можно представить как результат осаждения аморфного кремнезема, однако более вероятными ее механизмами являются адсорбция и циклическое испарение — растворение. Потеря кремнезема озерными рассолами может быть результатом образования цеолитов или магадитита $\text{NaSi}_7\text{O}_{13}(\text{OH})_3$ либо же результатом адсорбции. Отметим, что в щелочных рассолах могут встречаться очень высокие концентрации кремнезема (гл. 5).

Сульфат прогрессивно удаляется из воды на всех стадиях эволюции рассола (рис. 9.9). В рассолах озера процесс удаления явно связан с восстановлением сульфатов. В менее минерализованных водах удаление сульфатов не фиксировалось; Джонс и др. [194] предполагают, что возможны как адсорбция, так и восстановление.

Диаграммы в логарифмических координатах, использованные выше, дают несколько искаженное представление о пределе, до которого снижаются концентрации различных ионов в растворе в процессе эволюции рассола. За исключением натрия и хлорида, содержания других главных ионов, присутствующих в воде источников вокруг озера Магади, представляют лишь малую долю их содержания в маломинерализованных водах нагорных рек (рис. 9.10).



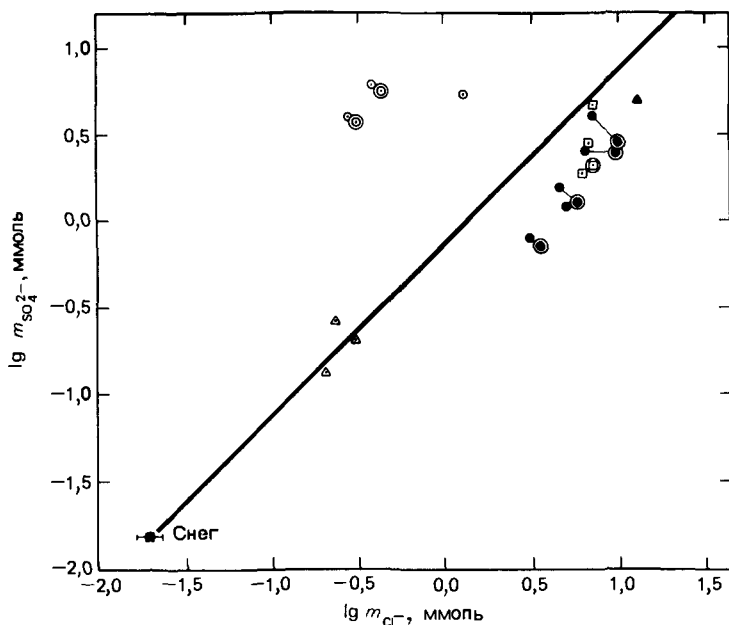
Р и с. 9.10. Процент растворенных веществ в маломинерализованном притоке, которые удаляются на различных стадиях испарения в системе озера Магади (по Джонсу и др. [194]).

Плайя Тилс-Марш, Невада. Тилс-Марш — это плайя (туркменское "такыр". — *Прим. перев.*), находящаяся в замкнутом бассейне в западной Неваде. Она похожа на озеро Магади в том отношении, что находится в районе интенсивного испарения и лежит на изверженных породах, но отличается по размерам (Тилс-Марш много меньше) и, что самое главное, по гидрологическому режиму. В случае озера Магади маломинерализованные воды гумидной зоны гор стекают в аридную низину, тогда как у Тилс-Марш аридным является весь водосборный бассейн. Источник воды — только дожди и снегопады в самом бассейне. Кроме того, в бассейне Тилс-Марш, вероятно, отсутствует глубинная циркуляция подземных вод и совершенно нет горячих источников. Химический состав вод источников в бассейне Тилс-Марш нельзя объяснить простой эволюцией воды от единого маломинерализованного источника до концентрированного рассола, как в случае озера Магади.

Химический состав вод источников в бассейне Тилс-Марш изучался Смитом и Дривером [307]. Они разделили источники на три группы в зависимости от их солености и местонахождения:

1. Источники с маломинерализованными водами, выходящие на относительно больших высотах к югу от плайи (светлые треугольники на рис. 9.11 — 9.13).

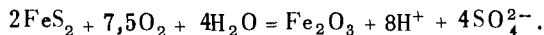
2. Источники с водами промежуточной солености, с которыми связана сульфидная минерализация к северу от плайи (светлые кружки на рисунках).



Р и с. 9.11. Концентрации сульфатов и хлоридов в водах источников бассейна Типо-Марш. Жирная линия соответствует составу, предсказанному на основе простого выпаривания снега. Тонкие линии связывают результаты для одних и тех же источников, полученные летом (большие кружки) и зимой. Объяснение символов дано в тексте (по Смит и Драйверу [307]).

3. Источники с водами относительно высокой концентрации вблизи самой плайи (светлые квадраты) и по периферии адлювиальных отложений вокруг плайи (темные треугольники и кружки).

Соотношение между концентрациями сульфатов и хлоридов в водах источников и местных осадков представлено на рис. 9.11. Содержание сульфатов в водах маломинерализованных источников близко к тому, которое можно было ожидать при простом выпаривании снега или дождевой воды. В водах источников промежуточной солености проявляется явная связь с выветриванием сульфидов:

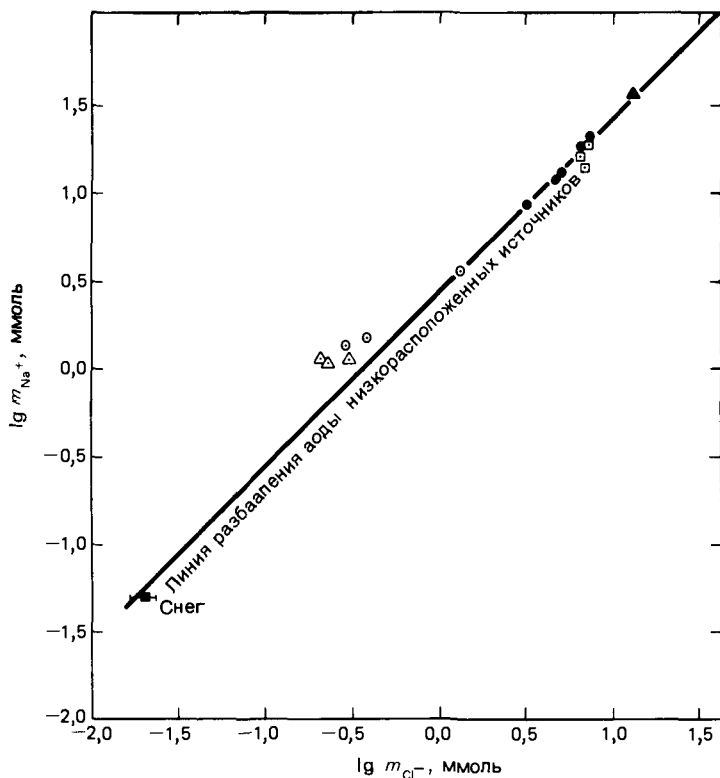


Источники с концентрированными водами в действительности содержат сульфатов *меньше*, чем следовало бы ожидать при простом испарении снега или дождевой воды. Потеря сульфатов, казалось бы, могла быть объяснена (в соответствии с моделью Харди — Эгстера) осаждением гипса, однако все воды источников являются в большой степени *ненасыщенными* по отношению к гипсу. Смит и Драйвер для объяснения этой кажущейся аномалии привлекли цикли-

ческие увлажнения и высыхания. Когда дождь выпадает в таком аридном районе, как бассейн Тилс-Марш, он увлажняет землю на глубину менее 1 м. После дождя вода испаряется, оставляя в виде твердой фазы все растворенные соли, содержащиеся как в самой дождевой воде, так и перешедшие в раствор в результате взаимодействия ее с породами. Очень редко случаются ливни, достаточно интенсивные, чтобы вода просочилась через почвенную зону и начала подпитывать грунтовые воды. Просачивающаяся вода будет полностью растворять все высокорастворимые соли (такие, как NaCl), но лишь частично — ограниченно растворимые соли типа гипса. Таким образом, вода, питающая грунтовые воды, будет казаться обедненной сульфатом по сравнению с хлоридом и будет ненасыщенной по отношению к гипсу, так как время контакта гипса с водой было недостаточным для установления равновесия между ними. Драйвер и Смит [91] воспроизвели этот процесс в лабораторных условиях. Очень сходный механизм наблюдается при растворении солей, осажденных в зоне капиллярных вод над зеркалом грунтовых вод. Когда это происходит близко от поверхности земли, вода, поднимаемая капиллярными силами выше зеркала грунтовых вод, будет испаряться и осаждаст соли, даже если грунтовые воды сами по себе не насыщены по отношению к этим солям [159]. Если эти соли выщелачиваются просачивающейся водой, то хлориды растворяются быстро, а гипс медленно, что приводит к результату, обсуждавшемуся выше. Отметим, что пробы влажного сезона (рис. 9.11) содержат меньше хлоридов и больше сульфатов, чем пробы сухого сезона, что и следовало ожидать на основе механизма испарение — растворение.

На диаграмме зависимости концентрации натрия от концентрации хлорида (рис. 9.12) линия под углом 45° , проходящая через точки, соответствующие источникам с концентрированной водой, одновременно проходит и через точку (или область, учитывающую аналитические погрешности), соответствующую снегопаду. Таким образом, натрий в концентрированных водах мог быть полностью приобретен за счет дождя и снега без заметного участия выветривающихся пород. Точки, представляющие источники с маломинерализованными водами (расположенные на более высоких отметках рельефа, где осадков больше), лежат выше линии с уклоном 45° , что свидетельствует о поступлении натрия из выветривающегося полевого шпата. Однако в бассейне в целом доля натрия, образующегося при выветривании горных пород, очень мала по сравнению с его поступлением из атмосферы. Это, вероятно, является следствием аккумуляции солей вблизи поверхности земли. Когда выпадает дождь, его вода быстро растворяет соли, в том числе некоторые карбонаты. Величина pH и содержание катионов в ней быстро возрастают, снижая ее "агрессивность", поэтому выветривание силикатов сильно замедляется.

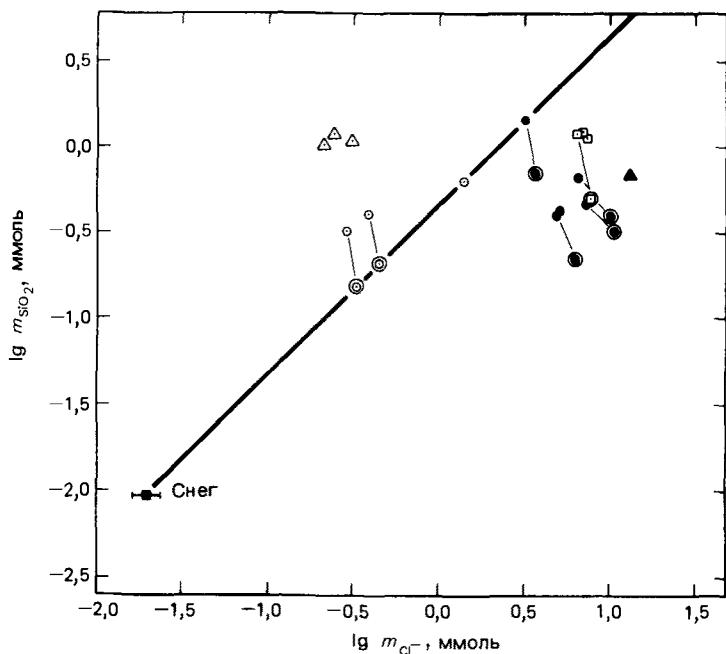
Кремнезем дает картину, геометрически сходную с картиной для натрия (рис. 9.13). В источниках с маломинерализованными водами концентрация SiO_2 значительно выше, чем следовало бы ожидать при простом испарении дождя и снега, что указывает на эффект выветривания пород. Однако в источниках с концентрированными водами концентрации кремнезема значительно



Р и с. 9.12. Концентрации натрия и хлорида в водах источников бассейна Тило-Марш. Прямая линия, имеющая наклон 45° , является одновременно линией наилучшего соответствия концентрированным водам. Символы те же, что и на рис. 9.11 (по Смиту и Дриверу [307]).

ниже, чем ожидаемые, исходя из простого испарения дождевых и снеговых вод. Все воды сильно не насыщены по отношению к аморфному кремнезему и почти все — по отношению к сепиолиту. Предполагается, что кремнезем, осаждающийся при испарении воды, на стадии последующего увлажнения вновь не растворяется (ср. с рис. 9.4).

Если считать, что все хлориды в водах источников заимствованы из атмосферы, то концентрации кальция, магния, калия и величина щелочности в концентрированных водах будут ниже ожидаемых при простом испарении дождя и снега. Таким образом, влияние выветривания горных пород на химический состав вод источников в бассейне Тилс-Марш является минимальным; все растворенные вещества в концентрированных водах источников могут



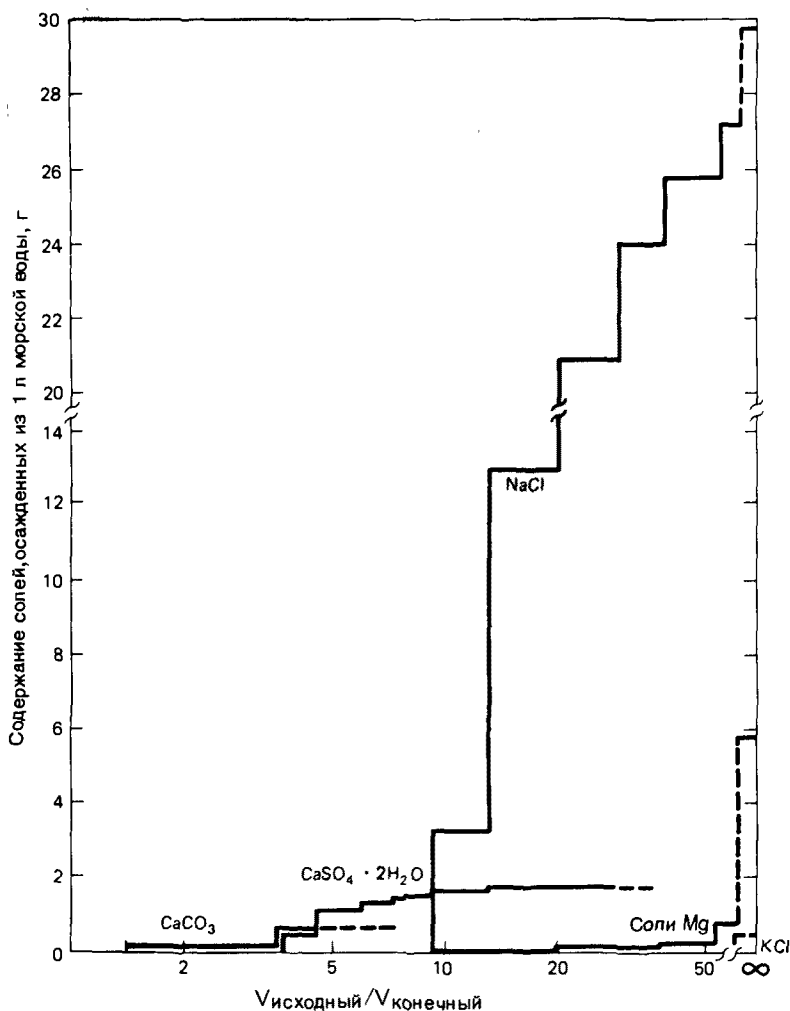
Р и с. 9.13. Концентрации кремнезема и хлорида в водах источников бассейна Тилс-Марш. Прямая линия, имеющая наклон 45° , проходит через точку, соответствующую снегу. Символы те же, что и на рис. 9.11 (по Смит и Драйверу [307]).

происходить из атмосферы. Наиболее важным процессом, контролирующим химический состав воды, является, по-видимому, испарение, приводящее к осаждению солей, за которым следует их частичное растворение.

ИСПАРЕНИЕ МОРСКОЙ ВОДЫ

Испарение морской воды широко изучалось как геологами, так и химиками главным образом для того, чтобы понять происхождение древних месторождений соли. Рассолы, образующиеся при непосредственном выпаривании морской воды, в современном мире поразительно редки. Основная последовательность минералов, осаждающихся при выпаривании морской воды, описана Усиглио еще в 1849 г. [331] (рис. 9.14). Опыты Усиглио были повторены много раз почти с одним и тем же результатом, и хотя осаждение не происходит сразу, как только достигается насыщение, "промах", по-видимому, бывает значительным только для карбонатных минералов и гипса. Изменение состава раствора и последовательность осаждающихся минералов были также теоретически рассчитаны Харви и др. [150].

Поверхностная морская вода, за исключением полярных районов, пересыщена относительно кальцита и арагонита, поэтому карбонат кальция начинает

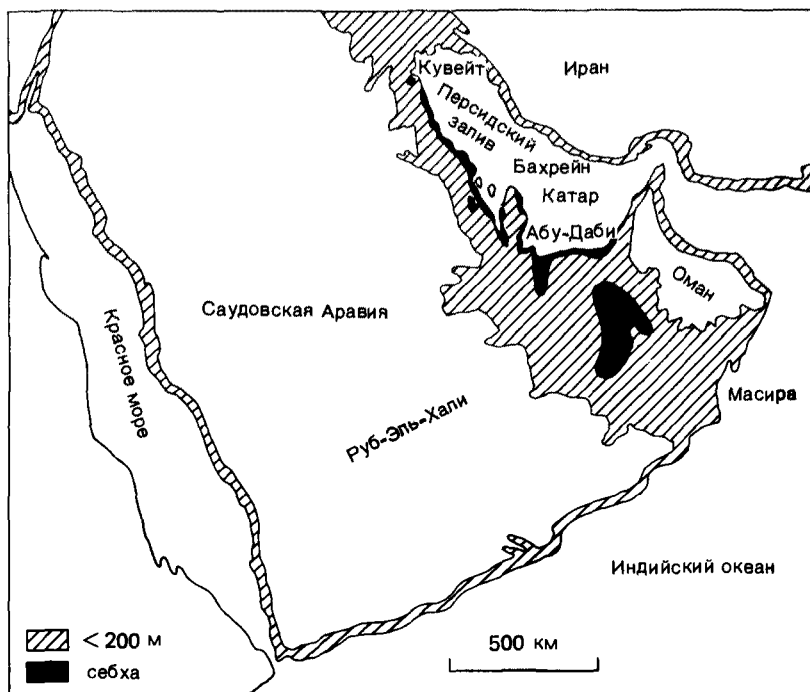


Р и с. 9,14. Количества солей, осаждающиеся при выпаривании 1 л морской воды. Значения, показанные пунктиром справа, вычислены на основе концентраций веществ, остающихся в растворе в конце опыта (данные Усиглио [331], представленные в виде таблиц Стюартом [309]).

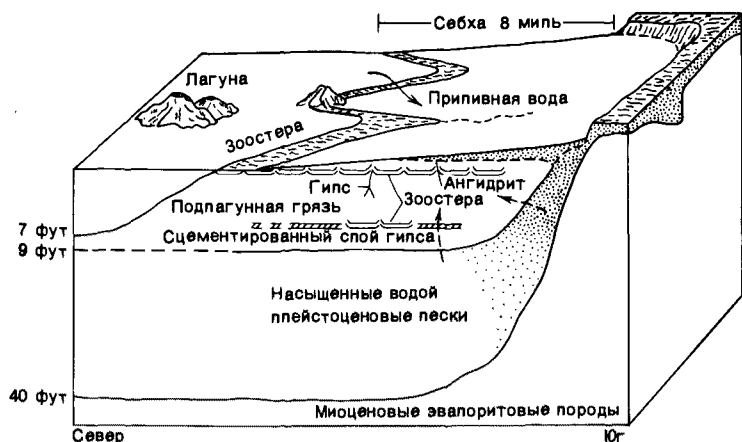
осаждаться вскоре после начала испарения. В связи с тем что концентрация кальция (в эквивалентах) в морской воде много выше щелочности, осаждение карбоната кальция устраняет почти всю щелочность, а кальций накапливается в остающемся растворе. После того как при испарении удаляется 80% воды (и осаждаются почти все карбонаты), начинает осаждаться гипс (степень выпар-

ривания, требующаяся для осаждения гипса, сильно зависит от условий эксперимента; Позняк [278] нашел, что осаждение гипса происходит, когда фактор концентрирования становится равным 3,35, а не 5). Концентрация сульфата в морской воде значительно выше концентрации кальция, поэтому осаждение гипса приводит к удалению из раствора почти всего кальция, тогда как концентрация сульфата возрастает. После испарения 90% воды (и после того, как большая часть кальция удалена в форме гипса) начинает осажаться галит NaCl , выводя из раствора значительную часть натрия. После потери 95% воды начинается осаждение хлоридов и сульфатов магния и калия. На этой стадии может образоваться большое количество различных солей в зависимости от температуры и (что очень важно) возможны реакции рассолов с ранее осажденными солями. Многие аспекты месторождений солей были рассмотрены Брейчем [42], а термодинамические расчеты применительно к очень крепким рассолам – Вудом [351].

Себхи Персидского залива. Вероятно, наиболее изученным примером современного природного испарения морской воды является прибрежная себха вблизи Абу-Даби в Персидском заливе (рис. 9.15). Прибрежные себхи – это обширные площади, располагающиеся выше уровня наиболее высоких при-



Р и с. 9.15. Расположение себх Персидского залива (по Паттерсону и Кинсману [266]).

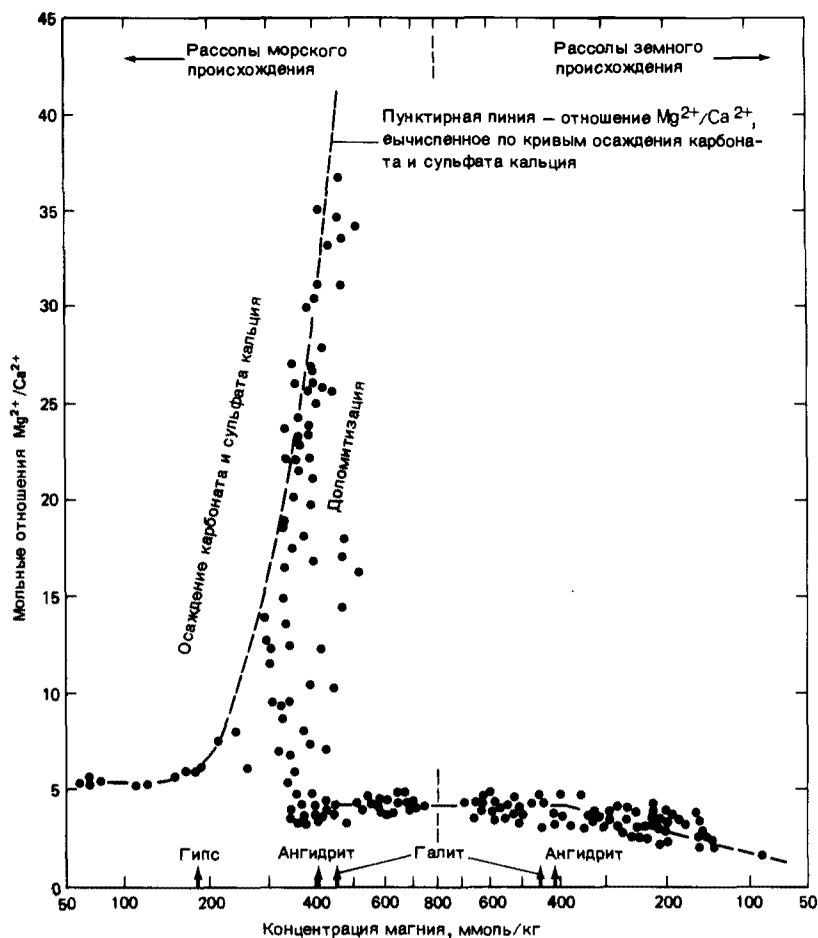


Р и с. 9.16. Схематическое сечение себхи Персидского залива вблизи Абу-Даби (по Батлеру [58]).

ливов, которые появились в результате седиментации карбонатов и относительного снижения уровня моря. Высотное положение поверхности себхи контролируется зеркалом грунтовых вод, которое находится на глубине, не превышающей 1 – 1,5 м от поверхности земли. Когда зеркало грунтовых вод залегает на указанной глубине, это означает, что поверхность достигла дефляционного равновесия, при котором капиллярная влага удерживает зерна у поверхности земли от выдувания господствующими ветрами, дующими с моря на сушу. Химический состав грунтовых вод себхи и формирование диагенетических карбонатных и эвапоритовых минералов обсуждались Кинсманом [204, 205], Батлером [58] и Паттерсоном и Кинсманом [266]. Подземные воды себхи генетически можно связать с двумя источниками (рис. 9.16): морской водой, которую нагоняют на поверхность себхи сильные ветры с моря, и грунтовыми водами, которые движутся со стороны континентальной суши к береговой части себхи. Здесь обсуждается только эволюция рассолов, генетически связанных с морской водой, в условиях себхи.

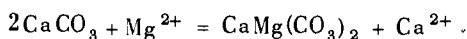
К открытой морской лагуне примыкает приливная зона, ширина которой обычно не превышает 1 км. Она регулярно затопляется приливными водами и покрыта ковром из живых сине-зеленых водорослей. В прибрежных осадках и водорослях приливной зоны встречаются кристаллы гипса. С удалением от приливной зоны в глубь суши гипс на поверхности осадка наблюдается уже в изобилии, осадок становится доломитизированным, а затем прогрессивно возрастает количество ангидрита CaSO_4 , тогда как содержание гипса снижается. На поверхности земли встречаются эфемерные образования галита, но постоянная аккумуляция галита (или растворимых солей калия и магния) отсутствует.

Эти наблюдения совпадают с простыми представлениями о химии испарительного концентрирования морской воды. Как и следовало ожидать, гипс в

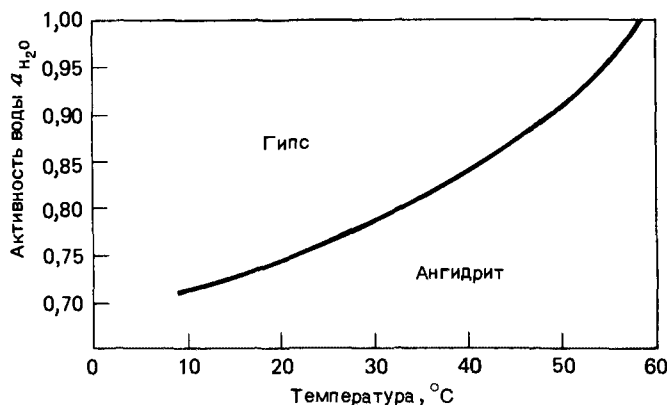


Р и с. 9.17. Зависимость отношения Mg^{2+}/Ca^{2+} от концентрации Mg в воде себхи вблизи Абу-Даби (по Батлеру [58]).

эвапоритовой последовательности осаждается рано. Осаждение гипса приводит к удалению из воды кальция, что увеличивает отношение Mg/Ca (рис. 9.17). Когда это отношение превышает значение, близкое к 6, карбонат кальция (в форме арагонита) в осадке превращается в доломит в соответствии с уравнением

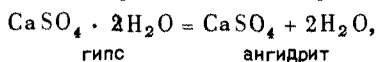


Кальций, высвобождающийся в процессе доломитизации, осаждается в виде гипса. Образование ангидрита за счет гипса является следствием высоких со-



Р и с. 9.18. Соотношение устойчивости гипс — ангидрит (по Харди [142]).

лености и температуры рассолов в прибрежной части себхи. Соотношение гипса и ангидрита описывается реакцией

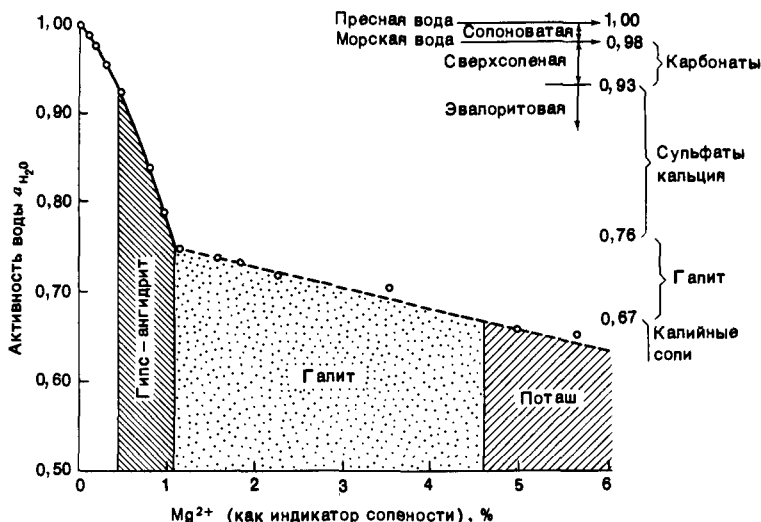


$$K_{\text{равн}} = a_{\text{H}_2\text{O}}^2.$$

Активность воды в условиях равновесия гипс — ангидрит показана на рис. 9.18. Рассолы из внутренней части себхи попадают в пределы поля устойчивости ангидрита, что соответствует минералогическим наблюдениям. Активность воды в концентрированных рассолах значительно меньше единицы.

Отсутствие аккумуляции галита и более растворимых солей на первый взгляд кажется удивительным. Рассолы на большей части себхи насыщены относительно галита, поэтому можно было бы ожидать, что он будет накапливаться. Одним из возможных объяснений этого факта является то, что, когда себха заливается морской и/или дождевой водой во время штормов, весь галит вновь растворяется. Другое объяснение (Кинсман [206]) связано с атмосферной влагой. Как уже упоминалось, активность воды в рассолах снижается с увеличением их солености. Активность воды в рассоле численно равна относительной влажности атмосферы, которая была бы в равновесии с рассолом. Для простого испарения морской воды равновесная относительная влажность в начале осаждения гипса составила бы 93%, в начале осаждения галита — 76%, а солей калия и магния — 67% или ниже ¹⁾ (рис. 9.19). Если атмосферная влажность выше влажности, равновесной с данным рассолом, то испарение невозможно. Напротив, вода из атмосферы будет разбавлять рассол. Себхи Персидско-

¹⁾ Точные величины необходимы только в том случае, если рассол и атмосфера имеют одинаковую температуру [335].



Р и с. 9.19. Активность воды a_{H_2O} в морских рассолах, подвергающихся выпариванию.

Относительная влажность атмосферы в равновесии с рассолом — это активность воды, выраженная в процентах (по Кинсману [206]).

го залива расположены в непосредственной близости от его открытых вод, а ветер направлен в основном в сторону берега. Обычная дневная влажность воздуха составляет 34 — 45%, но по ночам она, как правило, выше 90% и часто достигает 100% [206]. Таким образом, поверхностные образования галита (или более растворимых солей) по ночам должны поглощать влагу из атмосферы и растворяться. Следовательно, верхний предел солености рассолов себя обусловлен влажностью атмосферы. Естественным следствием этой теории является то, что галит и более растворимые соли могут накапливаться только в среде с относительно низкой влажностью атмосферы.

СОЛЕННЫЕ ФОРМАЦИОННЫЕ (ПЛАСТОВЫЕ) ВОДЫ

Воды в порых осадочных пород, залегающих на больших глубинах, часто являются солеными. Такие воды обычно встречаются при поисках нефти, в связи с чем их часто называют *нефтяными рассолами*. Состав и соленость таких вод варьируют в широких пределах [339]. Хитчон и др. [167] показали, что средневзвешенный по объему состав формационных вод Западно-Канадского седиментационного бассейна подобен составу морской воды. Главные различия состоят в несколько повышенных концентрациях Na и Cl, значительно более высоких — Ca и более низких концентрациях Mg и SO_4 среднего состава рассолов по сравнению с морской водой. Анализы дейтерия и ^{18}O (гл. 15) тех же рассолов свидетельствуют о том, что они являются смесями морской и

метеорной вод в различных пропорциях [166]. Хитчон и др. предположили, что формационные воды первоначально были морскими водами, погребенными в процессе образования осадков. Большая часть первоначальной воды позднее была замешена метеорной водой, но растворенные в ней вещества остались главным образом благодаря мембранной фильтрации (гл. 4). Наряду с мембранной фильтрацией, согласно Хитчону и др., могли играть важную роль следующие процессы:

1. Растворение галита. Увеличение содержаний Na и Cl по сравнению с таковыми в морской воде объяснялось растворением галита морских эвапоритов. Распределение концентраций Na и Cl в формационных водах хорошо согласуется с установленным распределением эвапоритов. Растворение эвапоритов и мембранная фильтрация, по-видимому, являются главными причинами высокой солености формационных вод.

2. Доломитизация. Высокие концентрации Ca и низкие Mg по сравнению с таковыми морской воды являются общей чертой формационных вод. Многие авторы объясняли это доломитизацией ранее осажженного кальцита (отношение Mg^{2+}/Ca^{2+} для сосуществующих кальцита и доломита снижается с увеличением температуры), но Хитчон и др. [167] показали, что статистическое соотношение между концентрациями Ca и Mg не было простым, т.е. доломитизация не была единственным процессом, участвующим в этом распределении.

3. Бактериальное восстановление сульфатов. В формационных водах, как правило, наблюдаются относительно низкие концентрации сульфатов (имеется и много исключений), что обычно объясняется их восстановлением (гл. 12). Однако Хитчон и др. отвергают это объяснение, так как содержание H_2S в воде и сопутствующем ей газе не соответствует потерянными (относительно морской воды) сульфатам. Однако эти авторы не рассматривали возможность, при которой потерянная сера может находиться не в виде H_2S , а в виде пирита.

4. Осаждение ангидрита. Растворимость ангидрита $CaSO_4$ снижается с ростом температуры, а температура естественно увеличивается с глубиной. Сочетание высоких концентраций кальция и повышенных температур может привести к осаждению ангидрита. Вполне вероятно, что в удалении сульфата из раствора существенное значение имеет как восстановление сульфатов, так и осаждение ангидрита.

5. Диагенетические реакции силикатов. Увеличение температуры в связи с захоронением вызывает различные диагенетические реакции, из которых наиболее важными, по-видимому, являются превращение глинистых минералов типа смектита в иллит и образование хлорита [176]. Эти реакции, несомненно, влияют на состав формационных вод, а также высвобождают внутрислойную воду смектита, однако общее их воздействие на химический состав вод в настоящее время недостаточно ясно. Удаление из раствора Mg объясняется образованием диагенетического хлорита.

6. Катионный обмен. Изменения состава флюида и температуры вызывают перераспределение ионов между раствором и глинистыми минералами и окис-

лами (гл. 4). Увеличение концентрации Са в формационных водах связывалось отчасти с замещением Ca^{2+} , поглощенного твердой фазой, на Na^+ .

7. Реакции с участием органического вещества (помимо восстановления сульфатов). Хитчон и др. [167] не отметили каких-либо фактов, которые можно было бы объяснить реакциями, включающими органическое вещество, но их исследования не предусматривали изучение этого аспекта. Нефтяные рассолы часто содержат большие количества органических анионов [344], образующихся в процессе изменения органического вещества.

Таким образом, соленые формационные воды характеризуются широким диапазоном химического состава, отражающего влияние большого числа различных химических процессов. Главными причинами проявления высоких соленостей являются растворение эвапоритов и мембранная фильтрация (значение которой все же оспаривается). Их нахождение в глубоких слоях, вероятно, связано также с тем, что плотные растворы имеют тенденцию опускаться вниз, вытесняя при этом менее плотные растворы к поверхности земли.

ВЫВОДЫ

Состав наиболее соленых рассолов на земной поверхности может быть объяснен испарением маломинерализованных вод. Общая тенденция для натрия состоит в увеличении его содержания по сравнению с другими катионами по крайней мере на ранних стадиях испарения. Состав маломинерализованных вод (потенциальных предшественников рассолов) обсуждался в гл. 7 и 8. Рассолы карбонатно-натриевого типа, по-видимому, образуются из вод, приуроченных к области залегания изверженных или высокометаморфизованных пород. В таких водах

$$m_{\text{HCO}_3^-} \approx m_{\text{Na}^+} + m_{\text{K}^+} + 2m_{\text{Ca}^{2+}} + 2m_{\text{Mg}^{2+}}$$

и, следовательно,

$$m_{\text{HCO}_3^-} > 2m_{\text{Ca}^{2+}} + 2m_{\text{Mg}^{2+}},$$

что является главным условием формирования щелочных рассолов. Рассолы, обогащенные сульфатами, обычно образуются из вод, приуроченных к области залегания осадочных пород или морских эвапоритов. Морские эвапориты поставляют сульфаты из гипса, а глинистые сланцы — за счет окисления пирита. При этом ни сланцы, ни эвапориты в процессе выветривания силикатов не дают гидрокарбоната. Соленые озера часто встречаются в бассейнах, которые содержат эвапориты прежних соленых озер. Повторный цикл этих более старых эвапоритов может стать главным фактором, контролирующим химический состав вод и часто приводящим к образованию хлоридных рассолов.

Значение для ирригации. Использование воды для ирригации всегда сопровождается испарением и обычно приводит как к абсолютному, так и к относительному увеличению концентрации натрия вниз по течению. При высоких концентрациях натрия вода становится непригодной для ирригации, поэтому экстен-

сивное орошение в верхней части речной системы может сделать неэффективной или невозможной ирригацию в нижней части системы. Хорошим примером этой проблемы может служить ситуация вдоль реки Колорадо.

Значительная часть воды, используемая для ирригации, быстро испаряется в атмосферу, вызывая осаждение солей и/или увеличение солености и содержания натрия в почвенной влаге. Продолжительное увеличение солености в результате этого процесса снижает плодородие почв, поэтому необходимы значительные объемы воды, чтобы вымыть соли на глубину, превышающую глубину корней растений. Таким образом, борьба с засолением требует больших объемов ирригационной воды, но это может создать проблему засоления неглубоких грунтовых вод или находящихся поблизости поверхностных вод.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Braitsch O.*, 1971. Salt Deposits: Their Origin and Composition. Springer-Verlag, New York, 297 pp.
- Eugster H.P. and L.A. Hardie*, 1978. Saline lakes. In *Lakes – Chemistry, Geology, Physics*, ed. A. Lerman. Springer-Verlag, New York, pp. 237 – 293.
- Eugster H.P. and B.F. Jones*, 1979. Behavior of major solutes during closed basin brine evolution. *Am. J. Sci.*, 279, pp. 609 – 631.
- White D.E.*, 1965. Saline waters of sedimentary rocks. *Fluids in Subsurface Environments – a Symposium*. Am. Assoc. Pet. Geol. Mem. 4, pp. 342 – 366.

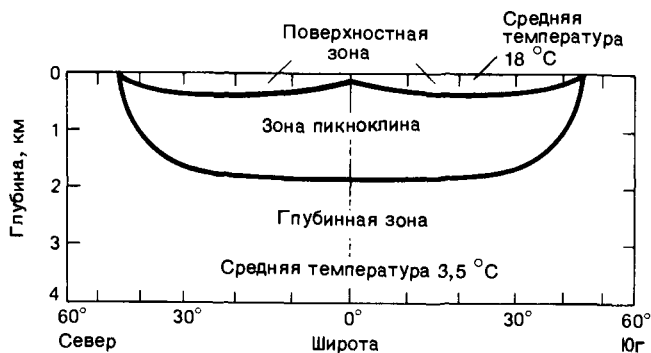
Океаны

Геохимия океанов является большим и сложным предметом исследований. В этой главе мы можем затронуть лишь некоторые ее аспекты и обратить внимание на процессы, регулирующие химический состав морской воды. Другие аспекты морской геохимии обсуждаются в рекомендуемой ниже литературе.

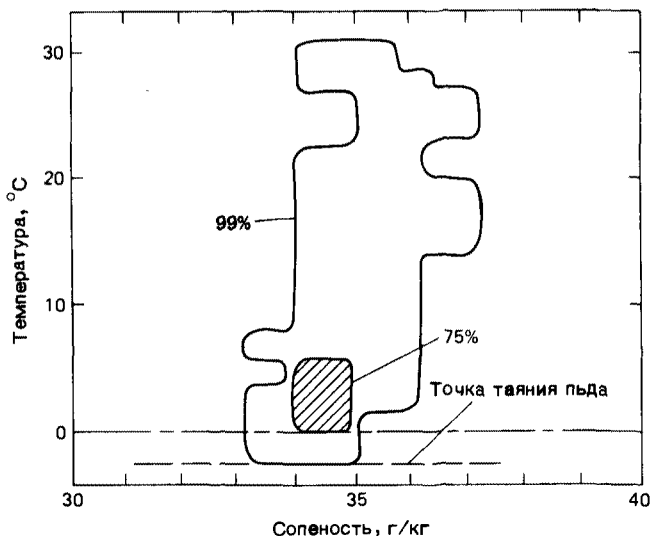
ЦИРКУЛЯЦИЯ

Воды океана можно подразделить (рис. 10.1) на воды глубинной зоны, которая включает 80% объема океанов, воды поверхностной зоны, включающей около 2%, и воды зоны пикноклина (или термоклина), расположенной между ними и включающей около 18% объема океанов. Глубинные воды удивительно однообразны по температуре (близкой к 3 °С) и солености (рис. 10.2). Поверхностные воды более изменчивы по температуре и солености и значительно теплее, чем глубинные (их средняя температура равна 18 °С). Таким образом, океаны устойчиво стратифицированы, причем теплые с малой плотностью воды располагаются на холодных водах. Из-за этой устойчивой стратификации смешение теплых поверхностных и глубинных вод происходит лишь в незначительной степени. Циркуляция глубинных вод связана с тем, что поверхностные воды перемещаются к полюсам, охлаждаются и погружаются на глубину. В Атлантическом океане погружение имеет место как на севере, так и на юге. В Тихом и Индийском океанах погружение приурочено главным образом к югу. Компенсация вод, погружающихся у полюсов, достигается общим диффузионным возвратом глубинных вод в зону пикноклина, а из нее в поверхностную зону. Скорость циркуляции глубинных вод такова, что требуется около 1000 лет [51] для совершения полного цикла от погружения вод у полюсов, циркуляции их в глубинной зоне и до возвращения к поверхности. Поэтому человеческая деятельность (например, поступление CO_2 при сжигании ископаемого топлива или радиоактивных веществ при испытании бомб), вообще говоря, воздействует только на поверхностную зону океана. Потребуется около 1000 лет, чтобы это влияние проявилось в глубинной зоне в целом. Поверхностная зона имеет довольно сложную систему течений (контролируемую ветрами и вращением Земли), которая почти не зависит от циркуляции глубинных вод.

В настоящее время океаны простираются в северном и южном направлениях почти от полюса до полюса. Полярные регионы сейчас являются относительно холодными областями с постоянным ледовым покровом. В геологическом



Р и с. 10.1. Схематическая диаграмма слоистой структуры океана и относительного объема каждой зоны. Заметьте, что "глубинная" зона вблизи полюсов подходит к поверхности (по Гроссу [140]).



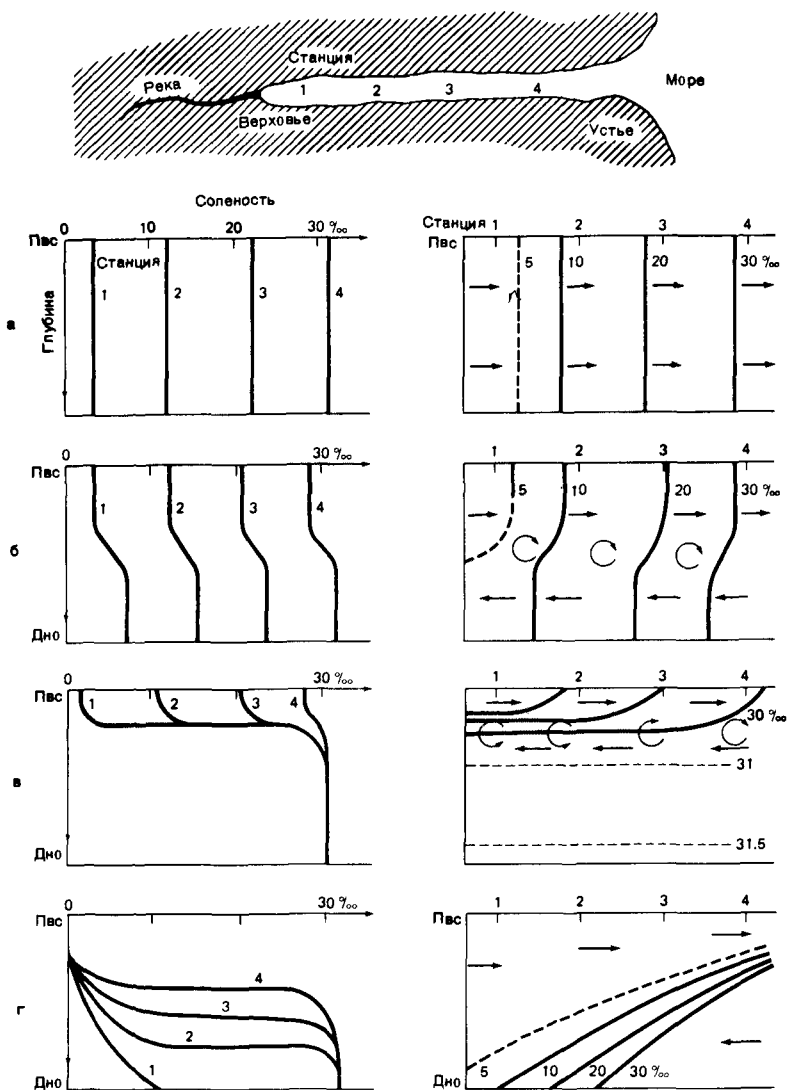
Р и с. 10.2. Области распространения температуры и солености в открытом океане. Заштрихованная область включает 75% океанской воды (по Монтгомери [243] и Гроссу [140]).

прошлом континенты и океаны имели иные конфигурации, и различия температуры между полюсами и экватором были в общем меньше, чем в наше время. Таким образом, маловероятно, чтобы циркуляция вод глубинной зоны когда-либо происходила быстрее, чем сейчас, и, напротив, возможно, что временами она была более замедленной.

Эстуарии. Эстуарий определяется [59] как "полузамкнутая прибрежная масса воды, которая имеет свободную связь с открытым морем и в пределах которой морская вода заметно разбавляется пресными водами, поступающими с суши". Эстуарии являются предметом постоянного внимания, так как выпадающие в них реки часто загрязнены бытовыми и производственными отходами. Дополнительные загрязнения вносятся населенными пунктами и предприятиями, расположенными вдоль самих эстуариев. Среда эстуария необходима многим морским организмам на определенном этапе их жизненного цикла, поэтому загрязнение эстуария может иметь далеко идущие экологические последствия.

Циркуляция воды в эстуарии определяется рельефом дна, приливными течениями и объемом стока пресной воды. Различают несколько основных типов циркуляции (рис. 10.3). В эстуарии *вертикального смешения* контуры равной солености более или менее вертикальны, а соленость прогрессивно увеличивается вдоль длинной оси эстуария. В *слабостратифицированном* эстуарии под слоем менее минерализованной воды находится слой более минерализованной воды. В слой менее минерализованной воды непрерывно поступает более минерализованная вода; это вызывает течение соленой воды в сторону суши, чтобы восполнить соленые воды, перетекающие в верхний слой. Смешение между слоями достаточно для появления градиентов солености как в верхнем, так и в нижнем слое. В *высокостратифицированном* эстуарии смешение между слоями выражено слабее. Соленость нижнего слоя почти постоянна и равна солености океана, тогда как соленость верхнего слоя прогрессивно возрастает в направлении к океану как следствие захвата соленой воды верхним слоем. Здесь также имеется течение воды нижнего слоя в сторону суши, компенсирующее потерю соленой воды при смешении с пресной. В эстуарии *солевого клина* соленая вода образует клиновидную призму под менее плотной стекающей с суши пресной водой. И снова возникает течение соленых вод в сторону суши, чтобы сбалансировать потерю соленой воды в верхнем слое. Тип циркуляции в эстуарии может изменяться в зависимости от режима речного стока. Для эстуария вполне обычным является переход от вертикального смешения в период высокого стока к стратификации при низком стоке.

Переход от пресной воды к соленой вызывает физические и химические изменения растворенных и суспензированных веществ рек. Из физических процессов наиболее важным является флокуляция. Глинистые минералы, органическое вещество и коллоидные гидроокислы железа и алюминия, образующие устойчивые суспензии в пресной воде, склонны к флокуляции (гл. 4) и выпадению из морской воды [303, 41]. Когда хлопья выпадают в стратифицированном эстуарии (включая эстуарий солевого клина), они перемешаются придонным течением морской воды в сторону суши и, таким образом, имеют тенденцию накапливаться в эстуарии, а не выноситься в море. Если осадки сточных вод, отвалы землечерпалок и другие твердые отходы складываются за пределами устья эстуария, то некоторая их часть может попасть с придонными течениями снова в эстуарий. Борг [34] фиксировал перенос таких ма-



Р и с. 10.3. Типичные профили соленость — глубина в эстуарии вертикального смешения (а), слабостратифицированном (б), высокостратифицированном (в), с солевым клином (г). Контуры справа — соленость (в г/кг); Пвс — поверхность (по Пикарду [270]).

териалов вверх по эстуарию Темзы (Англия). В коллоидных веществах, подвергающихся флокуляции в эстуарии, содержится большая часть тяжелых металлов как природного, так и техногенного происхождения, переносимых рекой. Осадки эстуария часто содержат высокие концентрации тяжелых метал-

лов (особенно Cd, Cr, Cu, Pb, Zn), что может повлечь за собой токсичности среды, опасную для живых организмов. Захоронение органического вещества в пределах эстуария обычно делает осадки анаэробными (гл. 12), а в случае сильного загрязнения анаэробной и, следовательно, токсичной для всех высших морских организмов может стать нижняя часть водной толщи.

Химические взаимодействия между осадком и водой в эстуарии изучены еще недостаточно. Некоторые вещества, например органические соединения и гидроокислы железа и алюминия, которые в речной воде определяются аналитически как растворенные (т.е. проходящие через мембранный фильтр с порами 0,45 мкм), фактически являются тонкими коллоидами. Эти коллоиды флокулируют и осаждаются в эстуарии [41]. Если вода реки достаточно кислая, чтобы содержать высокие концентрации железа в форме истинного раствора, то в эстуарии оно выпадает, вероятно, в виде гидроокислов [70]. Некоторые рассеянные элементы, адсорбированные твердыми частицами речных осадков, могут быть вытеснены в раствор ионами, содержащимися в морской воде в более высоких концентрациях [203, 329]. Реакции катионного обмена на глинах, включающие главные ионы, рассматриваются в этой главе и в гл. 4. Кремнезем в эстуарии, вероятно, экстрагируется из раствора путем адсорбции на глинах, однако относительно количественного значения этой реакции [2] нет единого мнения.

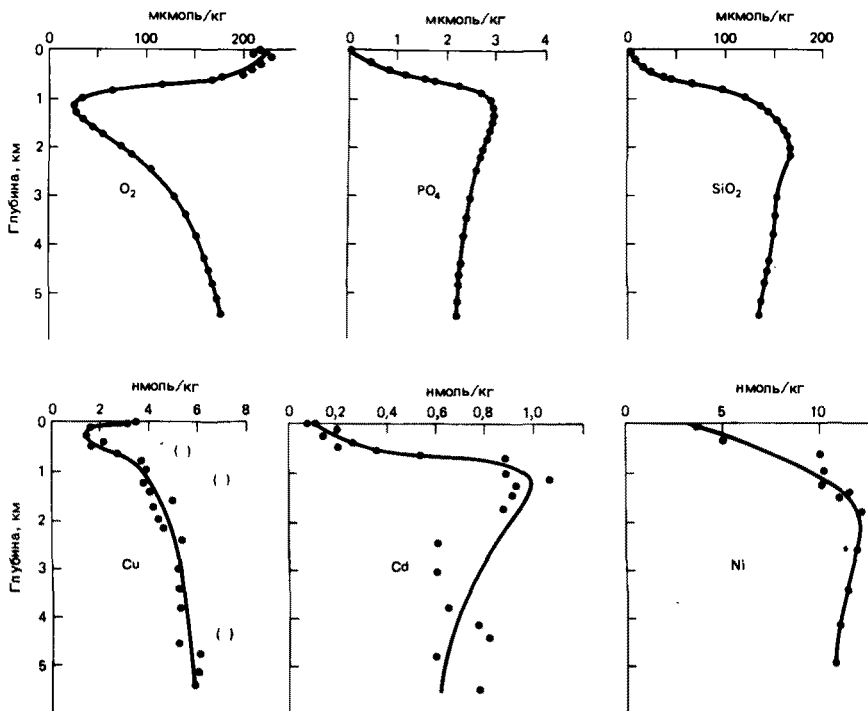
СОСТАВ МОРСКОЙ ВОДЫ

Средний состав морской воды приведен в табл. 10.1. В целях обсуждения растворенные вещества могут быть подразделены на *консервативные* компоненты (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , борат) и *неконсервативные* (растворенные O_2 и CO_2 , фосфат, нитрат, растворенный кремнезем, растворенный углерод органических соединений, рассеянные элементы, щелочность). Отношение концентраций консервативных компонентов к концентрации хлорида в открытом океане повсеместно одинаково. Суммарная соленость может изменяться вследствие потери или добавления воды в таких процессах, как испарение и выпадение дождя или замерзание и таяние льда, но эти процессы не влияют на относительные концентрации растворенных веществ. В то же время концентрации неконсервативных компонентов значительно изменяются в пределах океана, главным образом вследствие биологических процессов. Кальций включен в группу консервативных веществ, хотя и наблюдаются небольшие изменения отношения $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$. Все главные ионы морской воды отнесены к консервативным, так как скорость, с которой они удаляются из морской воды, мала по сравнению со скоростью смешения вод в пределах океанических бассейнов.

Неконсервативные элементы. Распределение многих неконсервативных компонентов в толще воды (рис. 10.4) характеризуется большим сходством, которое объясняется в основном биологическими процессами. В поверхностных слоях океана, просвечиваемых солнечным светом, развиваются организмы (фитопланктон), участвующие в фотосинтезе и использующие минеральные компоненты воды (фосфат, нитрат, а для некоторых организмов

Таблица 10.1. Состав морской воды [288, 346, 45 и другие источники]

Главнейшие ионы и питательные вещества (мг / кг)			
Хлорид	19 350	Бор	4,5
Натрий	10 760	Фторид	1,3
Сульфат	2 710	Кремнезем	0,5 — 10
Магний	1 290	O ₂	0,1 — 6
Кальций	411	NO ₃	0,005 — 2
Калий	399	PO ₄	0,001 — 0,05
Гидрокарбонат	142	Растворенный органический углерод	0,3 — 2 (как C _{орг})
Бромид	67		
Стронций	8		
Микроэлементы (мкг / кг)			
Литий	180	Цирконий	0,03
Бериллий	6 · 10 ⁻⁴	Ниобий	0,01
Алюминий	2	Молибден	10
Скандий	6 · 10 ⁻⁴	Серебро	0,04
Титан	1	Кадмий	0,05
Ванадий	2	Олово	0,01
Хром	0,3	Сурьма	0,2
Марганец	0,2	Иод	60
Железо	2	Цезий	0,4
Кобальт	0,05	Барий	2
Никель	0,5	Редкие земли	10 ⁻³ — 10 ⁻⁵
Медь	0,5	Вольфрам	0,1
Цинк	2	Золото	4 · 10 ⁻³
Галлий	0,03	Ртуть	0,03
Германий	0,05	Таллий	0,01
Мышьяк	4	Свинец	0,03
Селен	0,2	Висмут	0,02
Рубидий	120	Радий	1 · 10 ⁻⁷
Иттрий	1 · 10 ⁻³	Уран	3,3



Р и с. 10.4. Профили кислорода, фосфата, кремнезема, меди и кадмия по данным GEOSECS, станция 226, и никеля, станция 204 (по Бойлю, Шчлатеру и Эдмонду [40]; Бойлю и др. [39]; Шчлатеру и др. [300]). Растущий фитопланктон в поверхностных слоях производит O_2 и снижает содержание в воде биогенных элементов и рассеянных металлов. Процессы разложения ниже фотической зоны сопровождаются потреблением O_2 и переходом в воду биогенных элементов и рассеянных металлов. Профиль меди указывает на наличие ее источников у самой поверхности (атмосферный перенос) и в осадках. Заметьте, что концентрации крайне низкие ($1 \text{ нмоль/кг} \approx 50 \cdot 10^{-6} \text{ млн}^{-1}$). Скобки указывают на предполагаемое загрязнение.

кремнезем). В процессе роста фитопланктон экстрагирует из воды многие рассеянные элементы, в связи с чем поверхностные слои относительно обеднены рассеянными и биогенными элементами. Фитопланктон является началом пищевой цепи моря; он — основной источник пищи для всех более крупных организмов открытого океана. Имеется большое количество циклов органического вещества и связанных с ним рассеянных элементов с участием флоры и фауны поверхностных слоев. Кроме этих циклов существует и направленный поток органического вещества особого рода — мертвых организмов, пеллет и т.д., погружающихся в более глубокие слои. Погружающиеся органические вещества содержат питательные вещества и рассеянные элементы, которые ранее бы-

ли приурочены к поверхностным слоям. Когда эти вещества опускаются в толще воды и оказываются на поверхности донных осадков, они подвергаются бактериальному разложению. При этом органический углерод превращается в CO_2 , а нитраты, фосфаты и рассеянные элементы выделяются в воду. Скелеты из кремнезема (например, диатомей и радиолярий) также могут растворяться, высвобождая кремнезем. Общий эффект разложения состоит в обогащении глубинных вод CO_2 , фосфатом, нитратом, кремнеземом и большинством рассеянных элементов и в обеднении их кислородом по сравнению с поверхностными водами. Наибольшая биологическая продуктивность наблюдается там, где глубинные воды поднимаются в освещенную зону, принося питательные вещества, необходимые для фотосинтеза. Соотношение скоростей циркуляции вод океана и биологической продуктивности таково, что в открытом океане кислорода, приносимого в глубинную зону водой, которая опускается у полюсов, более чем достаточно для окисления органического вещества, падающего сверху; поэтому глубинные воды обычно содержат свободный кислород. В районах очень высокой поверхностной биологической продуктивности слои воды, расположенные ниже освещенной зоны, могут получать так много выпадающего органического вещества, что расходуется весь кислород. Бескислородные воды могут встречаться также в тех бассейнах, где рельеф дна мешает циркуляции и, следовательно, пополнению кислорода. Эта тема подробно рассмотрена в гл. 12.

Общий баланс большинства рассеянных элементов изучен слабо. Эти элементы попадают в морскую воду с речным стоком как в форме растворенных, так и десорбированных осадками веществ, а в некоторых случаях и из атмосферы. Они могут быть мобилизованы в восстановительной среде осадков (гл. 13) и, наконец, могут выщелачиваться из базальтов гидротермальными растворами в зонах спрединга (см. ниже). Удаление рассеянных элементов из вод осуществляется за счет адсорбции на окислах железа и марганца (которые существуют на больших площадях дна открытого океана в форме стяжений, называемых *марганцевыми конкрециями*), адсорбции на глинах и захоронения в органическом веществе, которое в дальнейшем разлагается не полностью. Процессы, приводящие в конечном счете к удалению рассеянных элементов из океана (например, включение в состав марганцевых конкреций), могут существенно отличаться от процессов, контролирующих распределение их концентраций в океане (типичные биологические циклы). Кинетическая модель, отражающая изменение концентраций рассеянных элементов в связи с биологическими циклами, дана Брокером [52].

Консервативные элементы. В течение продолжительного времени считалось, что главные элементы, особенно натрий и хлор, просто аккумулируются в океане. Существовало убеждение, что чистая вода, испаряющаяся с поверхности океана и выпадающая в виде дождя на сушу, выщелачивала ионы и возвращалась с ними в океан. "Соленость" океана, таким образом, представлялась как сумма солей, смытых с континентов с начала истории Земли. Эдмунд Галлей в 1715 г. пришел к выводу, что этот принцип может быть использован для определения возраста океанов и, следовательно, Земли. Джо-

Таблица 10.2. Вынос реками растворенных веществ в океан

	Концентрация в средней речной воде (мг/кг) ^а	Масса вещества, вносимая реками (г/год) ^б	Концент- рация в океа- не, мг/кг	Масса веществ- ва в океа- не, г ^в	Время вы- носа река- ми массы вещества, равной его массе в океане, млн. лет
Na ⁺	5,15(7,2)	$1,93 \cdot 10^{14}$	10 760	$145 \cdot 10^{20}$	75
K ⁺	1,3 (1,4)	$0,49 \cdot 10^{14}$	399	$5,4 \cdot 10^{20}$	1,1
Ca ²⁺	13,4 (14,7)	$5,01 \cdot 10^{14}$	412	$5,6 \cdot 10^{20}$	1,1
Mg ²⁺	3,35 (3,65)	$1,25 \cdot 10^{14}$	1 294	$17,5 \cdot 10^{20}$	14
Cl ⁻	5,75(8,25)	$2,15 \cdot 10^{14}$	19 350	$261 \cdot 10^{20}$	120
SO ₄ ²⁻	8,25 (11,5)	$3,09 \cdot 10^{14}$	2 712	$37 \cdot 10^{20}$	12
HCO ₃ ⁻	52 (53)	$19,5 \cdot 10^{14}$	145	$2,0 \cdot 10^{20}$	0,10
SiO ₂	10,4 (10,4)	$3,89 \cdot 10^{14}$	6,2	$0,08 \cdot 10^{20}$	0,02
H ₂ O		$0,374 \cdot 10^{20}$		$1,35 \cdot 10^{24}$	0,036

^а По Мейбеку [240]. Первое число — "природная" величина, число в скобках включает долю вещества, связанную с деятельностью человека. Для расчетов в других колонках использован "природный" вынос. ^б Основана на общем речном стоке H₂O, равном $0,374 \cdot 10^{20}$ г/год [240]. ^в Основана на массе океанской воды, равной $1,35 \cdot 10^{24}$ г [125].

ли [190] произвел такие расчеты и нашел, что возраст Земли составляет 80–90 млн. лет.

Однако последующие успешные исследования возраста Земли и химического состава вод рек, впадающих в океан, показали, что мнение о простой аккумуляции солей было неверным. Время, требующееся, чтобы реки всего мира внесли в океаны количество каждого главного растворенного вещества, равное его современному содержанию в океанах (табл. 10.2), оказалось много меньше, чем возраст океанов (равный по меньшей мере $3 \cdot 10^9$ лет), причем это различие изменяется от элемента к элементу. Если предположить, что скорость выноса реками растворенных веществ в океан всегда была сравнима с современной, то это означает, что растворенные вещества, находящиеся в настоящее время в водах океана, составляют лишь малую долю их суммарных количеств, вынесенных в океан за геологическое время. Таким образом, растворенные вещества должны в среднем удаляться из океана почти с такой же скоростью, с какой они вносятся реками.

Какое значение имеют числа в табл. 10.2? Последняя колонка получена делением суммарного количества веществ, находящихся в океане, на их коли-

Таблица 10.3. Времена пребывания с поправкой на вклад циклических солей: 1 — по Холланду [170, табл. 4.15]; 2 — по Гаррелсу и Маккензи [125, табл. 4.8 и 4.9]

	Исправленный состав речной воды, мг/кг		Время пребывания, млн. лет	
	1	2	1	2
Na^+	4,8	4,3	68	108
K^+	2	2,0	6,1	6,8
Ca^{2+}	15	15,5	0,84	1,23
Mg^{2+}	4	3,9	10	14,3
Cl^-	5,7	3,65	103	230
SO_4^{2-}	6,7	11	12,3	10,1
HCO_3^-	23 ^{a)}	61	0,2 ^{a)}	0,1
SiO_2	13	13,3	0,015	0,02

^{a)} Величина Холланда представляет только карбонатные вещества, выщелоченные из пород. Величина Гаррелса и Маккензи учитывает также гидрокарбонат, образовавшийся за счет атмосферной CO_2 .

чество, вносимое в океан за год. Если океан находится с точки зрения химического состава в *стационарном состоянии*, т.е. если концентрации растворенных веществ не изменяются со временем, то выражение

$$\frac{\text{количество вещества, находящееся в океане}}{\text{количество вещества, поступающее за год}},$$

представляет собой *время пребывания* рассматриваемого вещества в океане (гл. 1). Время пребывания — это среднее время, которое атом проводит в океане с момента поступления до его удаления из океана в ходе любых процессов. Кроме суммарного времени пребывания, учитывающего все возможные источники элемента, можно говорить о времени пребывания элемента, происходящего из некоторого конкретного источника. Например, во времена пребывания, приведенные в табл. 10.3, внесена поправка на так называемые *циклические соли*, т.е. морские соли, поступающие в атмосферу в виде аэрозолей с поверхности океана (вероятно, за счет испарения капелек водяных брызг), а затем выпадающие с дождями над континентами (гл. 1). В связи с тем что эти соли не связаны с выветриванием пород, их удобнее рассматривать отдельно. Таким образом, в табл. 10.3 времена пребывания относятся только к растворенным веществам, образующимся при выветривании на континентах.

Времена пребывания элементов в морской воде сильно различаются. Например, натрий имеет время пребывания около 100 млн. лет, кальций — около

1 млн. лет, кремнезем — примерно 0,02 млн. лет. Причина различий очевидна: кремнезем эффективно удаляется из морской воды диатомовыми водорослями, снижающими концентрацию кремнезема до величины менее 1 млн^{-1} ; кальций заметно удаляется организмами, формирующими скелеты из карбоната кальция, тогда как любые процессы удаления натрия являются очень неэффективными и могут снизить запасы натрия только после того, как его концентрация возрастет до наблюдающихся сейчас высоких значений. В общем же время пребывания каждого элемента и его концентрация в морской воде являются больше функцией процесса удаления элемента из воды, чем скорости его поступления. Концентрации натрия, кальция и кремнезема в речной воде близки по своим значениям (табл. 10.2), а существенные различия между ними в морской воде связаны с неодинаковой скоростью их удаления из океана.

Времена пребывания указывают на масштабы времени, которые характеризуют вероятную скорость изменения концентрации каждого элемента в соответствии с изменением скоростей их поступления или удаления. Для консервативных веществ масштабы времени очень большие. Если, например, человечеству удалось бы удвоить годовое поступление натрия в океан, а скорость его удаления осталась бы неизменной, то потребовалось бы 100 млн. лет, чтобы концентрация натрия в океане увеличилась вдвое. Времена пребывания консервативных веществ значительно выше "времени смешения" вод океана (около 1000 лет), поэтому не удивительно, что относительные концентрации этих веществ однородны во всех океанических бассейнах.

ПРОЦЕССЫ УДАЛЕНИЯ ГЛАВНЫХ РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

В предыдущем разделе был сделан вывод о том, что процесс удаления каждого вещества из морской воды в конечном счете контролирует концентрацию этого вещества в этой воде. Рассмотрим процессы удаления более подробно, хотя следует отметить, что многие их аспекты изучены недостаточно. Детальное обсуждение этих вопросов, приводящее нередко к совершенно разным заключениям, можно найти в работах Сидлена [304], Маккензи и Гаррелса [231], Дривера [87], Мейнарда [236], Уолери и Слипа [348], Холланда [170].

Вхождение в состав осадков. Ионный обмен. Обменные позиции глинистых минералов в пресной воде заняты главным образом кальцием. Когда эти глины попадают в морскую воду, кальций замещается натрием, калием и магнием (табл. 10.4). Следовательно, общий эффект ионного обмена состоит в удалении натрия, калия и магния из морской воды и поступлении в нее кальция. Оценивая количество и обменную емкость осадков, ежегодно выносимых в океан, можно прийти к выводу, что ионный обмен является, по-видимому, важным процессом в общем балансе натрия и, быть может, калия, но не влияет заметным образом на баланс магния.

Образование карбонатов. Образование карбоната кальция, главным образом в виде скелетов планктона (например, фораминифер и кокколитофорид), приводит, по-видимому, к удалению всего кальция, поступающего в растворен-

Таблица 10.4. Изменение обменных катионов при поступлении речных глин в морскую воду а) [297]

	Средняя эквивалентная доля б)		Изменение эквивалентной доли	Общее удаление из океана, г/год в)	Процент поступления за счет рек
	в речной воде	в морской воде			
Na ⁺	0,04	0,47	+ 0,43	$0,45 \cdot 10^{14}$	20,5 (30) г)
K ⁺	0,01	0,06	+ 0,05	$0,09 \cdot 10^{14}$	13
Ca ²⁺	0,60	0,16	- 0,44	$- 0,4 \cdot 10^{14}$	- 8
Mg ²⁺	0,25	0,32	+ 0,07	$0,04 \cdot 10^{14}$	3
H ⁺	0,10	0	- 0,10		

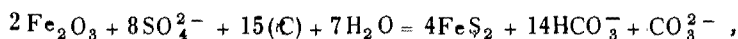
а) Знак "+" означает поглощение глиной. б) Эквивалентная доля — это часть всех обменных позиций, занятая данным катионом. в) Предполагаются поступление суспендированного осадка в количестве $183 \cdot 10^{14}$ г/год и емкость катионного поглощения, равная 25 мг · экв/100 г. г) Величина в скобках дана с поправкой на циклические соли.

ном и адсорбированном состоянии с водами рек, а также при изменении субаквальных базальтов (см. ниже). В действительности продуцирование карбоната кальция планктоном много выше, чем годовые его поступления в океан [53]. Значительная доля карбоната кальция, образующегося в поверхностных слоях, формируется за счет карбоната, растворяющегося в глубинных водах, где температура ниже, давление выше и концентрации растворенного CO₂ (за счет разлагающегося органического вещества) выше, чем в поверхностных слоях (гл. 3). Глубина, на которой скорость растворения кальцита становится равной скорости его поступления сверху, называется *глубиной карбонатной компенсации* (ГКК). Брокер [53] утверждает, что ГКК обычно контролируется отношением скорости продуцирования кальцита планктоном (лимитируемой в свою очередь наличием биогенных веществ) к скорости поступления кальция и гидрокарбоната с речной водой. Если это отношение велико, значительная часть образующегося карбоната кальция должна растворяться, чтобы поддерживать баланс между поступлением и удалением кальция и карбонатных ионов, поэтому ГКК должна быть небольшой. Если отношение является низким, приближающимся к 1:1, то для поддержания равновесия между поступлением и удалением значительная часть образующегося карбоната кальция не должна растворяться и ГКК будет большой.

Карбонат кальция, образовавшийся в морской воде, содержит переменные количества магния. Кальцитовые панцири пелагических организмов, которые в количественном отношении являются наиболее важными в карбонатном осадке, содержат только около 0,5% MgCO₃, поэтому образование карбонатов в общем может удалить только около 6% магния, приносимого реками в океан [87].

Образование опала и кремнистых сланцев. Некоторые организмы планктона, особенно диатомеи и радиолярии, строят свои скелеты из опалового (аморфного) кремнезема. Хотя значительная часть опала, образующегося в поверхностных слоях океана, вновь растворяется в более глубоких водах или по крайней мере до погребения осадка, кремнистые скелеты также формируют осадки (называемые кремнистым илом) или входят в осадки других типов. Кремнистые илы при погребении на небольшие глубины (обычно несколько сот метров) подвергаются перекристаллизации с образованием кремнистых сланцев — твердых пород, состоящих из микрокристаллического кремнезема. По вопросу о том, может ли захоронение опалового кремнезема сбалансировать весь растворенный кремнезем, поступающий в океан, нет единого мнения. Уолласт [350] считает, что погребенный кремнезем составляет лишь небольшую часть его поступления, и, следовательно, главным процессом его удаления должны быть реакции с глинами. На основании более поздней информации о распределении кремнистых сланцев в кернах скважин, пробуренных по программе глубоководного морского бурения с борта судна "Гломар Челленджер", Мейнард [236] пришел к выводу, что погребенный опаловый кремнезем балансирует весь речной сток растворенного кремнезема. Информации о количестве кремнезема, погребенного с обломочными осадками, недостаточно; вполне возможно, что весь поступающий с речными водами кремнезем удаляется в виде опала, но нет уверенности, что это единственный важный процесс его удаления.

Восстановление сульфатов. В осадках, содержащих достаточные количества органического вещества, анаэробные бактерии восстанавливают сульфатные ионы поровых вод до сульфидных форм (гл. 12). Сульфиды обычно реагируют с железосодержащими минералами осадка с образованием различных сульфидов железа, которое постепенно трансформируются в пирит FeS_2 . Общую реакцию можно представить уравнением:



где (C) — органическое вещество, расходуемое на процессы метаболизма. Следовательно, сульфатредукция удаляет сульфаты из поровых вод осадка, что приводит к возникновению градиента концентрации сульфатов и к диффузии их в осадок из морской воды. Этот процесс детально рассмотрели Бернер [21] и Гольдхабер и Каплан [134]. В настоящее время восстановление сульфатов, по-видимому, является единственным важным процессом, за счет которого сера включается в состав осадков, хотя, как оказалось, оно компенсирует только около 6% современного поступления сульфатов с речными водами [21].

Там, где в морских осадках происходит восстановление сульфатов, обычно наблюдается поглощение осадком магния [84, 85]. Точный механизм этого поглощения не выяснен. Драйвер первоначально предположил, что железо экстрагируется из глинистых минералов с образованием пирита, а магний замещает железо в решетке глинистых минералов. Шолковиц [302] и Бишофф и др. [32] считают, что магний адсорбируется на обменных позициях глин, которые были "деблокированы" при восстановлении покрывающей их плечки

оксида железа. Геллер-Келлаи и Розенсон [158] предполагают, что в результате экстракции железа из глинистых минералов образуется аморфный остаток, который затем кристаллизуется при участии магния. Однако каким бы ни был механизм поглощения магния осадком, в котором происходит восстановление сульфатов, по мнению Дривера [87], этот процесс может удалить не более 24% магния, поступающего с речным стоком.

Образование эвапоритов. Количество формирующихся в настоящее время эвапоритовых минералов очень мало по сравнению с количествами главных ионов, сносимых в море реками. Однако в геологическом прошлом образование эвапоритов представляло собой существенный механизм удаления из морской воды натрия, хлорида, сульфата и, вероятно, кальция. Значимость этого процесса в каждый момент времени определялась в первую очередь наличием благоприятных по рельефу бассейнов в субтропических широтах. Если такой бассейн существовал, то скорость осаждения солей могла быть исключительно высокой, так что в год удалялось значительно больше натрия, хлорида и сульфата, чем приносилось реками. Это могло быть причиной широкого варьирования солености океана, но следует помнить, что времена пребывания как натрия, так и хлорида по порядку величины равны 100 млн. лет, поэтому эвапоритовые бассейны должны были действовать длительное время, чтобы оказать заметное влияние на соленость. Что же касается времени пребывания сульфата, то оно составляет только около 10 млн. лет, поэтому прерывающееся формирование эвапоритов могло вызвать значительные изменения содержания сульфата в морской воде.

Хорошим примером прерывистого образования эвапоритов является бассейн Средиземного моря. В настоящее время образование в нем эвапоритов не наблюдается, но в позднем миоцене (примерно 6 млн. лет назад) циркуляция воды через Гибралтарский пролив была ограниченной, и мощные слои солей (гипса и галита) формировались на площадях, образующих дно современного Средиземного моря. Образование солей сразу же прекратилось, как только вновь установилась открытая связь с Атлантическим океаном [178].

Если исключить циклические соли, то оказывается, что главная часть хлоридов, вносимых в море реками, осаждалась в геологическом прошлом в виде галита эвапоритовых формаций [228, 231]. В среднем, видимо, около половины сульфатов, вносимых реками, в конечном счете удалялось в виде гипса и около половины – в виде пирита. Исследование изотопов серы (гл. 15) показывает, что это соотношение в геологическом прошлом сильно варьировало.

Захоронение поровых вод. Растворенные вещества поровых вод, которые захватываются осадками при достаточно глубоком захоронении последних, теряют диффузионную связь с морской водой и могут рассматриваться как вещества, удаленные из океана. Если предположить, что пористость осадка составляет 30% [170] и что поровые воды вначале имеют состав нормальной морской воды, то можно вычислить количество каждого удаленного компонента (табл. 10.5). Эти количества относительно невелики, за исключением натрия и хлорида. Результаты для натрия и хлорида следует интерпретировать с осто-

Таблица 10.5. Возможное удаление ионов из морской воды при захоронении поровых вод

	Удаляемые количества, г/год · 10 ¹⁴	Годовой речной сток, %
Na ⁺	0,414	19(29) ^{a)}
K ⁺	0,015	2,3
Ca ²⁺	0,016	0,3
Mg ²⁺	0,050	4,0
Cl ⁻	0,744	29(46) ^{a)}
SO ₄ ²⁻	0,104	3,1
HCO ₃ ⁻	0,006	0,03
SiO ₂	0,0002	0,006

a) Величины в скобках представляют вынос растворенных веществ речными водами с поправкой на циклические соли.

рожностью, так как захваченная вода в конечном счете должна возвратиться на земную поверхность. Если поровые воды покидают осадки ниже уровня моря, то начальное удаление будет равно нулю, так что захоронение поровой воды не вызовет удаления растворенных веществ из океана. Если поровые воды покидают осадки на континентах, то трудно провести различие между растворенными компонентами поровых вод и циклическими солями, которые не учитывались при анализе речного выноса в океаны при составлении баланса солей океанской воды. Два различных скорректированных составов речной воды в табл. 10.3 отражают ту неопределенность, которая возникает при оценке источника хлоридов в речной воде.

В приведенном выше обсуждении предполагалось, что когда поровые воды возвращаются на поверхность, они имеют тот же состав, что и морская вода. Это маловероятно, так как очевидно, что диагенетические реакции сопровождаются извлечением из вод калия, магния и сульфата, хотя количества извлеченных при этом элементов относительно малы. Маловероятно, чтобы хлориды извлекались из поровых вод в значительных количествах, но не ясно, что происходит с натрием. Когда поровые воды возвращаются на поверхность земли, в растворе должен быть некий катион, который уравнивает хлориды. Если этим катионом является натрий, то захоронение поровых вод, по существу, не окажет влияния на удаление ионов из морской воды. Однако кальций может частично замещать натрий, например вследствие альбитизации полевых шпатов в зоне субдукции. В этом случае должны наблюдаться удаление натрия и как следствие усложнение циклов кальция и CO₂.

$$\text{рентгеноаморфный алюмосиликат} + \text{HCO}_3^- + \text{SiO}_2 + \text{катионы} = \text{катион алюмосиликата} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O},$$

Таблица 10.6. Удаление растворенных веществ из океана с помощью рассмотренных выше процессов (в процентах от их поступления в океан с речными водами) с поправкой на циклические соли

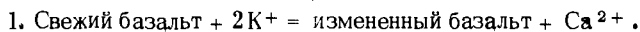
	Ионный обмен	Образование карбоната	Восстановление сульфата	Образование эвапоритов	Поровые воды	Сумма
Na ⁺	30	0	0	35	29	94
K ⁺	13	0	0	0	2	15
Ca ²⁺	-8	94	0	14	0	100
Mg ²⁺	3	6	24	0	4	37
Cl ⁻	0	0	0	54	46	100
SO ₄ ²⁻	0	0	6(?)	50(?)	3	59
HCO ₃ ⁻	2 ^{a)}	77	-12	0	0	66

а) Предполагается, что обменный H^+ переводит HCO_3^- в CO_2 .

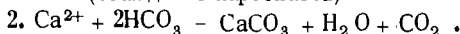
хотя нет априорной причины, почему алюмосиликат должен быть рентгеноаморфным. Термин "процесс, противоположный выветриванию" здесь используется для обозначения любого процесса, который удаляет катионы из морской воды и превращает эквивалентное количество HCO_3^- в CO_2 .

Прежде чем продолжить обсуждение данного вопроса, необходимо отметить, что этот процесс не обязательно должен быть одноступенчатым. Рассмотрим, например, процессы:

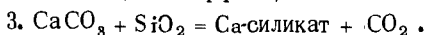
(изменение базальта)



(осаждение карбонатов)



(метаморфизм)

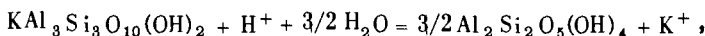


Суммирование этих процессов дает:



Это уравнение соответствует стехиометрии, необходимой для реакции, противоположной выветриванию, даже если процесс 1 протекает в зоне спрединга, процесс 2 — в пределах континентального шельфа, а процесс 3 — в зоне субдукции.

Процессы, противоположные выветриванию, в осадках. Силлен [304] предположил, что состав морской воды регулируется химическим равновесием между обычными минералами морских осадков. Рассмотрим, например, реакцию



иллит

каолинит

$$K_{\text{илл.} \rightarrow \text{каоил.}} = a_{\text{K}^+} / a_{\text{H}^+}.$$

Совместное нахождение иллита и каолинита в состоянии равновесия, по-видимому, фиксирует величину отношения $a_{\text{K}^+} / a_{\text{H}^+}$ на строго определенном уровне.

Аналогично сосуществование каолинита, смектита и кварца, вероятно, фиксирует величину отношения $a_{\text{Na}^+} / a_{\text{H}^+}$, сосуществование каолинита, хлорита

и кварца — величину отношения $a_{\text{Mg}^{2+}} / a_{\text{H}^+}^2$ и т.д. Следовательно, взаимные

соотношения всех катионов будут, по-видимому, фиксированны; единственной неопределенной величиной будет сумма концентраций всех катионов, которая предположительно определяется концентрацией хлоридов. Наблюдаемые соотношения активности различных катионов морской воды оказались очень близкими к предсказанным равновесным величинам, хотя сами равновесные величины установлены не очень точно.

Модель Силлена была удовлетворительной в том смысле, что она давала простое и полное объяснение составу морской воды. Требования процессов, противоположных выветриванию, удовлетворялись превращением каолинита в

глину типа иллита или хлорита. К сожалению, факты, полученные с 1961 г., показали, что в общем случае глинистые минералы в морской среде являются удивительно инертными и что реакции, постулированные Силленом, фактически отсутствуют. Маккензи и Гаррелс [231] предположили, что в иллит, смектит и хлорит превращается не каолинит, а аморфный алюмосиликатный материал. Однако, несмотря на то что автор этой книги [84] нашел некоторое подтверждение прогрессивного исчезновения аморфного материала в осадках, в многочисленных исследованиях не удалось доказать справедливость того или иного механизма.

Хотя в осадках имеются недвусмысленные примеры "реакций, противоположных выветриванию", как, например, образование глауконита, нонтронита, смешанослойных глин, цеолитов и полевых шпатов [289], тем не менее оказалось, что образование аутигенных минералов в морских осадках соответствует лишь небольшой части поступления главных ионов с речным стоком. Дополнительные доказательства вытекают из сравнения количественной химии морских осадков и суспендированного материала рек. Если K^+ и Mg^{2+} захватываются осадками, то содержания K_2O и MgO в морских осадках должны быть выше, чем в осадках рек. Надежных данных мало, но они показывают, что значительного поглощения Mg^{2+} морскими осадками не происходит [87].

Определение состава поровых вод морских осадков наводит на мысль, что некоторые процессы, противоположные выветриванию, имеют место. В минувшие годы такие определения были не совсем надежными из-за процедурных погрешностей, которые возникали, когда осадок в виде керна поднимался на поверхность и подвергался отпрессовыванию. Сейлс [296] экстрагировал воду, используя технику отбора *in situ*, лишенную недостатков предыдущих работ. Его результаты показывают, что поровые воды в верхней 1-метровой части разреза осадков систематически обеднены K^+ и Mg^{2+} и обогащены Ca^{2+} , Na^+ и HCO_3^- . Это означает, что K^+ и Mg^{2+} поглощаются твердой фазой осадка и что они диффундируют в осадок из расположенной выше массы океанской воды. Наилучшие оценки диффузионных потоков, вычисленные Сейлсом по градиентам концентрации элементов в поровых водах, приведены в табл. 10.7. Хотя HCO_3^- диффундировал из осадка, поток HCO_3^- был меньше, чем поток Ca^{2+} , поэтому если бы Ca^{2+} в конечном счете осаждался в виде $CaCO_3$, то это повлекло бы за собой дополнительное к диффузии потребление HCO_3^- из осадков.

Результаты Сейлса находятся в явном противоречии с химическим составом осадков. Если Mg^{2+} диффундирует в осадок, то на глубине последний должен содержать больше Mg , чем верхний слой осадка мощностью несколько сантиметров. Ожидаемое увеличение концентрации не подтвердилось, и противоречие в настоящее время остается неразрешенным.

Т а б л и ц а 10.7. Диффузионные потоки
через поверхность раздела осадок —
вода, вычисленные по составу поровых вод в осадках а) [296]

	Поток, г/год · 10 ¹⁴		Речной привнос, %	
	А	В	А	В
Na ⁺	— 0,6	— 1,0	— 30	— 48
Mg ²⁺	0,8	1,3	60	94
Ca ²⁺	— 1,9	— 2,5	— 40	— 52
K ⁺	0,6	0,8	84	105
HCO ₃ [—]	— 4,6	— 5,7	— 24	— 29

а) Два ряда цифр отражают два разных способа экстраполяции градиентов состава поровых вод к поверхности раздела осадок — вода. Положительные величины указывают на диффузию в осадок.

Низкотемпературное изменение базальтов. Базальты, контактирующие с обычной морской водой при низких температурах, подвергаются изменениям, которые проявляются в поглощении ими калия и потере кальция, кремнезема и обычно магния [320]. Если циркуляция морской воды ограничена, то pH в результате реакций изменения базальтов возрастает, и базальты могут поглощать магний, а не выделять его [88]. В табл. 10.8 показан эффект возрастающего изменения субаквальных базальтов, вычисленный, исходя из предположения, что объем измененных базальтов остается таким же, как у неизменной породы. Трудно оценить лишь, насколько широко распространено в океане низкотемпературное изменение базальтов. Мюленбахс и Клейтон [250] считают, что оно является недостаточным для оказания заметного влияния на баланс главных ионов. В то же время расчеты Мейнарда [236], Блоха и Бишоффа [33], а также наличие значительного низкотемпературного изменения базальтов, разбуренных по Программе глубоководного морского бурения, подтвердили, что низкотемпературное изменение базальтов может быть главным процессом удаления калия из океана. Несколько слов по поводу расчетных величин: если содержание K₂O в базальте увеличивается на 2% (т.е. от 0,2 до 2,2%) в ходе изменения, то необходимо полное изменение его слоя толщиной 500 м, чтобы сбалансировать поступление калия с речной водой (при этом предполагается, что скорость образования океанической коры составляет $2,5 \cdot 10^{10}$ см²/год). Изменение такого слоя должно привести к большому дополнительному поступлению кальция, кремнезема и, вероятно, магния. Были

Таблица 10.8. Изменение массы окислов (г/100 см³) в базальтах, подвергшихся низкотемпературным изменениям, по сравнению со *свежей породой* а) [320]

	1 б)	2 в)	3 г)	4 д)
SiO ₂	- 6,5	- 10,7	- 22,0	- 18,4
Al ₂ O ₃	+ 3,8	- 1,8	- 3,1	- 8,7
FeO е)	+ 4,4	- 0,3	- 3,1	- 5,9
MgO	- 7,8	- 8,0	- 8,4	- 1,4
CaO	- 3,6	- 1,1	- 24,8	- 4,3
Na ₂ O	+ 1,4	+ 0,5	- 1,7	- 0,7
K ₂ O	+ 0,3	+ 0,4	+ 4,3	+ 1,9
H ₂ O	+ 2,2	+ 7,6	+ 24,0	+ 9,7
TiO ₂	- 0,77	+ 0,66	+ 0,20	- 0,33
MnO	+ 0,02	- 0,02	- 0,11	- 0,08
P ₂ O ₅	+ 0,15	+ 0,01	+ 0,08	H.o

а) "+" — поступление, "-" — потеря. б) Слабоизмененная внутренняя часть субаквальной подушечной лавы; возраст менее 10 млн. лет. в) Измененная внутренняя часть субаквальной подушечной лавы; возраст менее 10 млн. лет. г) Очень сильноизмененная лава; возраст 80 млн. лет. д) Измененная внутренняя часть лавового потока; DSDP, рейс 2, станция 10; возраст 16 млн. лет. е) Суммарное железо в форме FeO. H.o — не определялось.

найлены локальные площади измененных базальтов, в которых содержание K₂O достигало 6% [82]. Если такие площади распространены широко, то они должны играть важную роль в удалении калия из морской воды.

Высокотемпературное изменение базальтов. Хотя уже известно, что гидротермальные ¹ растворы поступают в океан в центрах спрединга [35, 36, 71], вероятные размеры гидротермальной циркуляции были осознаны [348] только после создания количественных моделей распределения теплового потока в центрах спрединга в середине 1970-х годов. Стандартная техника изучения тепловых потоков сводится к измерению скорости кондуктивного теплового переноса в земной коре. Хотя величины измеренных тепловых потоков в центрах спрединга оказались высокими, они составляют лишь малую часть величин, которые должны наблюдаться согласно геофизическим расчетам. Рас-

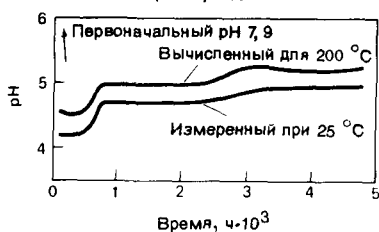
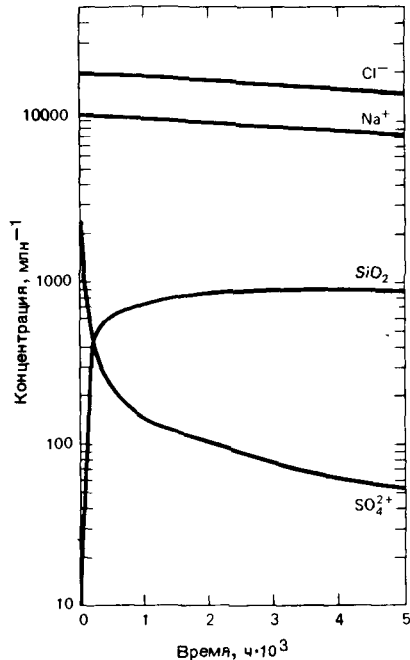
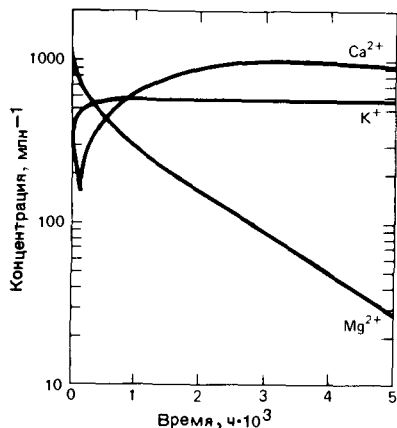
¹ Термин "гидротермальный" здесь используется только для обозначения температуры, превышающей температуру окружающей среды, и не предполагает наличия определенного источника.

хождение может быть объяснено, если допустить, что тепло переносится из центров спрединга не только кондуктивно, но и физическим движением нагретых вод. Таким образом, холодная морская вода поступает в недра на флангах центра спрединга, нагревается при контакте ее с горячими базальтами и выходит вблизи осевой линии центра спрединга. В соответствии с расчетами теплового потока объем воды, циркулирующий в центрах спрединга, имеет величину от 1 до $10 \cdot 10^{17}$ г/год, а глубина проникновения циркулирующей воды равна — по порядку величины — 5 км.

Во время контакта морской воды с горячим базальтом происходят химические реакции, сильно изменяющие состав воды. Наши представления об этих реакциях основаны на лабораторных экспериментах, в которых базальт нагревался совместно с морской водой [30, 249], на непосредственном опробовании субаквальных горячих источников вблизи Галапагосского центра спрединга и Восточно-Тихоокеанского поднятия [72, 99] и на опробовании геотермальных вод полуострова Рейкьянес в Исландии, которые образуются при взаимодействии горячего базальта с морской водой [323]. Детали реакций заметно варьируют в зависимости от температуры и соотношения вода/порода; вообще же магний удаляется из раствора, образуя смектит или хлорит, сульфаты удаляются, образуя ангидрит (CaSO_4) или пирит, а кальций, калий, кремнезем, железо и другие переходные металлы переходят из базальта в раствор (рис. 10.5). Базальт поглощает также относительно небольшие количества натрия. Холланд [170] вычислил влияние циркуляции $1 \cdot 10^{17}$ г/год морской воды через центр спрединга на ее химический состав (табл. 10.9), предположив, что изменение последнего было таким же, как в лабораторных опытах. Эдмонд и др. [99] выполнили аналогичные расчеты (табл. 10.9), исходя из состава горячих источников островов Галапагос и общего вычисленного теплового переноса путем конвекции. Оба расчета в основном совпадают: высокотемпературное изменение базальта, по-видимому, является главным процессом, удаляющим из океана магний и сульфат, и, видимо, обеспечивает поступление калия в океан в количестве, соразмерном с его поступлением с речными водами. Таким образом, проблема удаления магния была разрешена, однако проблема удаления калия еще больше осложнилась.

Истинные размеры высокотемпературных изменений в настоящее время не известны. Хамфрис и Томпсон [179] отметили, что базальты, в которых наблюдаются постулированные изменения, в океане распространены широко. Однако нет количественного представления об их изобилии, а кальциево-сульфатные минералы, которые должны быть обычными в измененных базальтах, присутствуют в них редко [92].

В настоящее время невозможно количественно оценить влияние низко- и высокотемпературного изменения базальтов на состав морской воды. Некоторые авторы рассматривают определенные числовые значения как следствие этих процессов и процессов в осадках, что обеспечивает баланс прихода и расхода всех главных растворенных веществ морской воды [149, 236, 348], однако



Р и с. 10.5. Изменение состава морской воды при ее нагревании с базальтом при температуре 200°С и давлении 500 бар (по Бишоффу и Диксону [30]).

Таблица 10.9. Удаление главных компонентов морской воды при ее взаимодействии с горячими базальтами в центрах спрединга

Оценка по данным лабораторных экспериментов [170]

Оценка по данным изучения горячих источников островов Галапагос [99]

Количество удаленного вещества, г/год · 10 ¹⁴		Процент речного выноса а)		Количество удаленного вещества, г/год · 10 ¹⁴		Процент речного выноса а)	
Na ⁺	1,0	16(24) ^{б)}		?		?	
K ⁺	-0,9	- 100		- 0,5		- 65	
Ca ²⁺	-1,2	- 17		От - 0,8 до - 1,7		От - 18 до - 36	
Mg ²⁺	1,3	68		1,9		145	
SO ₄ ²⁻	2,5	50		3,6		103	
SiO ₂	- 0,6	- 15		- 1,9		- 48	

а) Расхождение между оценками, выраженными в процентах, вызвано использованием их авторами разных величин общего стока рек в океан.

б) Число в скобках скорректировано с учетом циклических солей.

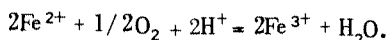
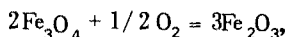
трудно сказать, насколько реальны эти числа. Хотя существует много неопределенностей, тем не менее вполне вероятно, что низкотемпературное изменение является главным механизмом удаления калия, а высокотемпературное — магния.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Broecker W.S.*, 1974. *Chemical Oceanography*. Harcourt Brace Jovanovich, New York, 214 pp.
- Burton J.D. and P.S. Liss*, *Estuarine Chemistry*. Academic Press, New York, 229.
- Drever J.I.*, 1977. *Sea Water: Cycles of the Major Elements*. Dowden, Hutchinson & Ross, Inc., Stroudsburg, Pa. 345 pp.
- Holland H.D.*, 1978. *The Chemistry of the Atmosphere and Oceans*. Wiley-Interscience, New York, 351 pp.
- The second edition of *Chemical Oceanography* (Vols. 1–4 ed. *J.P. Riley and G. Skirrow*, 1975; Vols. 5–6 ed. *J.P. Riley and R. Chester*, 1976; Vol. 7 ed. *J.P. Riley and R. Chester*, 1978; Academic Press, New York).

Окислительно- восстановительные равновесия

Большинство химических реакций, обсуждавшихся выше (растворение карбонатов, выветривание силикатов), относились к кислотно-основным процессам, т.е. процессам, включающим перенос протонов. Теперь мы рассмотрим другой большой класс реакций, в которых осуществляется перенос электронов. Окислительно-восстановительные (или редокс-) реакции могут быть представлены как реакции, включающие перенос кислорода, например:

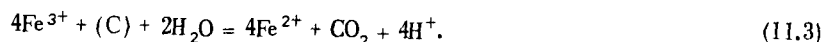


Они же могут быть представлены как реакции с переносом электронов:

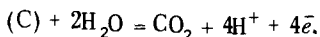
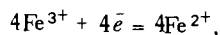


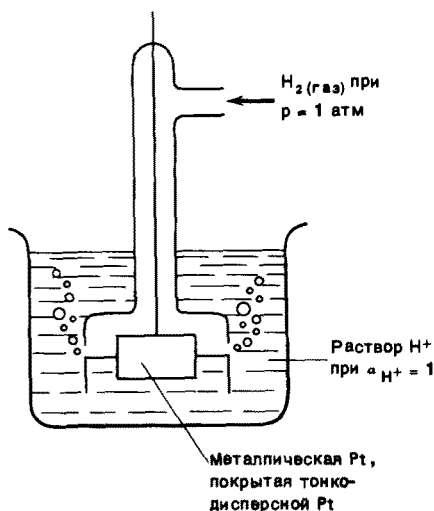
где e^- — электрон. В химии растворов редокс-реакции удобнее рассматривать как перенос электронов. Во многие редокс-реакции молекулярный кислород прямо не входит, но даже там, где молекулярный кислород включен, обычно имеются кинетические проблемы, которые осложняют использование активности кислорода в качестве термодинамической переменной. Однако при повышенных температурах и давлениях термодинамические функции, включающие электроны, нельзя определить с достаточной точностью, и фугитивность кислорода в этом случае окажется более удобной переменной.

Уравнения (11.1) и (11.2) не представляют собой полные химические реакции. В водном растворе не существует свободных электронов, поэтому должна иметь место дополнительная реакция, в которой электроны потребляются или освобождаются. Рассмотрим, например, восстановление Fe^{3+} органическим веществом (представленным символом (C)):



Уравнение (11.3) является сбалансированной редокс-реакцией, в которой в явной форме не показаны ни электроны, ни молекулярный кислород. Это уравнение может быть разбито на две *полуреакции*, одна из которых содержит только железо, другая — только углерод:





Р и с. 11.1. Стандартный водородный электрод.

На основе стандартного водородного электрода была принята термодинамическая конвенция, позволяющая рассматривать каждую из полуреакций в отдельности.

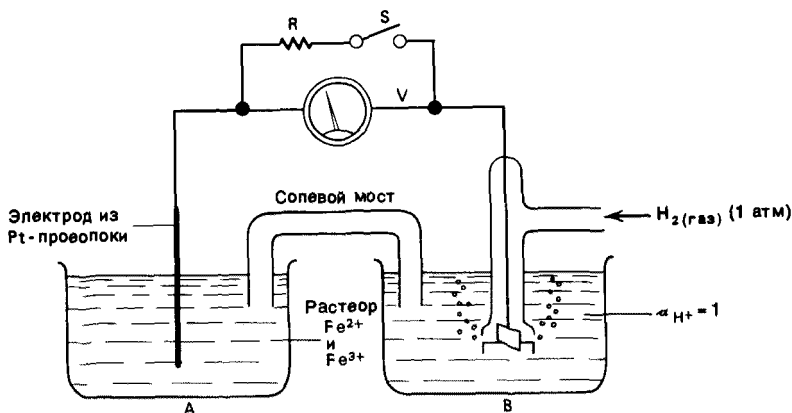
СТАНДАРТНЫЙ ВОДОРОДНЫЙ ЭЛЕКТРОД И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНВЕКЦИИ¹

Стандартный водородный электрод (СВЭ) состоит из тонкодисперсной платины в контакте с раствором, содержащим водородные ионы при их активности, равной единице, и с газообразным водородом при давлении 1 атм, во всей системе (рис. 11.1) поддерживается температура 25°C. Назначение платины состоит в том, чтобы создавать электрический контакт и каталитически ускорять установление равновесия между другими веществами. Термодинамические конвенции, относящиеся к СВЭ, заключаются в следующем:

1. Разность электрических потенциалов между металлическим электродом и раствором принимается равной нулю.
2. Стандартная свободная энергия образования протона в растворе принимается равной нулю.
3. Стандартная свободная энергия образования электрона в растворе принимается равной нулю.

Сущность этих конвенций состоит в присвоении произвольных значений величинам, которые в принципе не могут быть измерены. Однако, как только это сделано, появляется определенная шкала, по которой могут быть измерены свободные энергии других ионов раствора. Ход рассуждений здесь

¹ Международные соглашения. — Прим. перев.



Р и с. 11.2. Окислительно-восстановительная ячейка, обсуждаемая в тексте.

аналогичен произвольному предположению, что стандартные свободные энергии образования элементов в их стандартных состояниях равны нулю.

Рассмотрим электрохимическую ячейку, показанную на рис. 11.2, которая состоит из двух полуячеек А и В, соединенных солевым мостом. Солевой мост — это раствор соли, такой, как KCl, осуществляющий электрический контакт между двумя полуячейками. Предположим на время, что солевой мост ведет себя идеально, т.е. действует только как проводник электричества.

В полуячейке А платиновая проволока является инертным посредником для передачи электронов в раствор или из раствора. Химическая реакция на электроде может быть представлена уравнением



Если эта реакция протекает слева направо, то платиновая проволока должна удалять электроны из полуячейки А. Если она идет справа налево, то проволока должна поставлять электроны раствору. Если проволока не связана с источником или потребителем электронов, то в явном виде реакции может не быть, но проволока приобретет электрический потенциал, отражающий тенденцию электронов покидать раствор. С помощью определенного условия мы можем представить эту тенденцию в виде "активности электронов" a_e в растворе. Активность электронов не соответствует концентрации, как в случае большинства растворенных веществ; она является только тенденцией (которая может рассматриваться как аналог давления) системы поставлять электроны любому их акцептору (электроду или химической системе). Условия, использованные для определения активности электронов, будут выглядеть менее произвольными, если осознать, что в редокс-процессе нет одностороннего выделения или потребления электронов. Любая "ошибка", введенная такими предположениями в одной половине редокс-системы, будет в точности погашена процессами в другой половине системы.

Для уравнения (11.4) можно написать выражение константы равновесия:

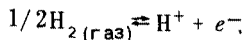
$$K_{\text{равн}} = \frac{a_{\text{Fe}^{3+}} \cdot a_{e^-}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

или альтернативно

$$a_{e^-} = K_{\text{равн}} \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}}.$$

Активность электронов, таким образом, пропорциональна отношению активности восстановленного вещества к активности окисленного вещества.

Рассмотрим теперь полуэлектрод В на рис. 11.2. Её реакцией является

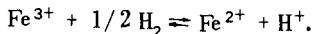


Как и в полуэлектроде А, направление, в котором протекает реакция, зависит от того, выступает ли платина как источник или как потребитель электронов. Если проволока электрически изолирована, может не происходить ни того, ни другого, но она приобретет электрический потенциал, контролируемый относительными активностями окисленного и восстановленного веществ. Мы можем снова представить это в виде активности электронов и написать уравнение константы равновесия:

$$K_{\text{СВЭ}} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{e^-}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}}.$$

Согласно конвенции в СВЭ $a_{e^-} = 1$. Это согласуется с определением СВЭ и конвенциями, по которым стандартные свободные энергии образования H^+ и e^- равны нулю.

Рассмотрим теперь систему на рис. 11.2 в целом. Если выключатель S замкнут, то электроны будут двигаться из раствора с более высокой активностью электронов к раствору с более низкой их активностью. Энергия будет выделяться главным образом в форме тепла на сопротивлении R. Общее уравнение реакции примет вид



Направление реакции будет зависеть от того, в какой из полуэлектродов выше активность электронов.

Если выключатель S разомкнут, перенос электронов из одной полуэлектродной ячейки в другую происходить не будет. Вольтметр V зарегистрирует между двумя

электродами разность потенциалов E . Поскольку по конвенции потенциал СВЭ равен нулю, E является потенциалом электрода в полуячейке А. Этот потенциал называется величиной E_h раствора. В нем символ h отражает тот факт, что потенциал измерен (или выражен) по отношению к стандартному водородному электроду. E_h может быть положительным или отрицательным в зависимости от того, будет ли активность электронов в растворе А выше или ниже их активности в СВЭ. По конвенции E_h считается положительным, если активность электронов в полуячейке А *меньше*, чем в СВЭ.

Активность электронов в растворе (и, следовательно, его редокс-уровень), таким образом, может быть выражена в вольтах (E_h) или в единицах активности электронов (a_{e^-}). Удобно выражать активность электронов в форме $p_e (= -\lg a_{e^-})$ по аналогии с $pH (= -\lg a_{H^+})$. E_h и p_e связаны уравнением

$$p_e = \frac{F}{2,303 RT} E_h,$$

где F — постоянная Фарадея (23,06 ккал/В · г · экв., — единица, согласованная с другими используемыми здесь единицами), R — газовая постоянная ($1,987 \cdot 10^{-3}$ ккал/град · моль), T — абсолютная температура, 2,303 — коэффициент перевода натуральных логарифмов в десятичные. При 25°C $p_e = 16,9 E_h$ и $E_h = 0,059 p_e$.

Использование E_h в качестве переменной величины. Рассмотрим снова реакцию $Fe^{3+} + 1/2 H_2 = Fe^{2+} + H^+$. Согласно уравнению (2.3),

$$\Delta G_{\text{реакции}} = \Delta G^0 + RT \ln \left(\frac{a_{Fe^{2+}} \cdot a_{H^+}}{a_{Fe^{3+}} \cdot P_{H_2}^{1/2}} \right).$$

В связи с тем, что $a_{H^+} = P_{H_2} = 1$,

$$\Delta G_{\text{реакции}} = \Delta G^0 + RT \ln \left(\frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}} \right) \quad (11.5)$$

Из основ электрохимии следует, что E_h и свободная энергия Гиббса связаны уравнением

$$\Delta G = -nFE_h, \quad (11.6)$$

где n — число электронов, участвующих в реакции, F — постоянная Фарадея. Знак E_h устанавливается в соответствии с конвенцией. Уравнение (11.6) верно

только в том случае, когда в записи полуреакции электроны **расположены** в правой части уравнения.

Деление уравнения (11.5) на $-nF$ дает

$$\frac{-\Delta G_{\text{реакции}}}{nF} = \frac{-\Delta G^0}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}} \right).$$

Подставляя в него уравнение (11.6), получаем

$$E_h = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}} \right), \quad (11.7)$$

где E^0 — *стандартный электродный потенциал*. Это E_h , который будет иметь ячейка, если все участвующие в реакции вещества (здесь Fe^{2+} и Fe^{3+}) находятся в их стандартных состояниях, т.е. обладают активностями, равными единице. Таблицы стандартных электродных потенциалов приведены в литературе; их значения могут быть также легко вычислены из стандартных свободных энергий образования соединений и ионов. Уравнение (11.7) можно переписать в виде

$$E_h = E^0 + \frac{2,303RT}{nF} \lg \left(\frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \right)$$

или при 25°C

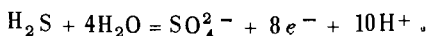
$$E_h = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \left(\frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \right).$$

Это уравнение может быть распространено на любую редокс-реакцию при 25°C :

$$E_h = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \left(\frac{\text{произведение активности окисленных форм}}{\text{произведение активности восстановленных форм}} \right)$$

оно используется в расчетах чаще других уравнений.

Рассмотрим, например, редокс-пару $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{S}$. Для полуреакции с электронами в правой части



Уравнение E_h (25°C) имеет вид

$$E_h = E^0 + \frac{0,059}{8} \lg \left(\frac{a_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot a_{\text{H}^+}^{10}}{a_{\text{H}_2\text{S}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^4} \right). \quad (11.8)$$

Значение E^0 может быть вычислено из величин свободных энергий в приложении:

$$E^0 = \frac{-1}{nF} (\Delta G_{\text{SO}_4^{2-}}^0 - \Delta G_{\text{H}_2\text{S}}^0 - 4\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^0) = \frac{-1}{8 \cdot 23,06} \cdot 55,96 = -0,30 \text{ В.}$$

Использование ре в качестве переменной величины. Ход рассуждений в случае ре аналогичен, но более прост. Рассмотрим систему из ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} :



(при использовании ре в качестве переменной не имеет значения, в какую часть реакции включены электроны).

$$K_{\text{равн}} = \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}} \cdot a_{e^-}}, \quad \frac{1}{a_{e^-}} = K_{\text{равн}} \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

$$\text{ре} = \lg K_{\text{равн}} + \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (11.10)$$

где $K_{\text{равн}}$ — константа равновесия реакции (11.9). Она может быть вычислена из стандартных свободных энергий в приложении:

$$-RT \ln K_{\text{равн}} = \Delta G_{\text{Fe}^{2+}}^0 - \Delta G_{\text{Fe}^{3+}}^0 = -17,78 \quad (\Delta G_{e^-}^0 = 0),$$

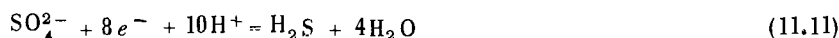
откуда $\lg K_{\text{равн}} = 13,04$ и, следовательно,

$$\text{ре} = 13,04 + \lg \left(\frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \right).$$

В общем виде для реакции окисленные формы + ne^- = восстановленные формы

$$\text{ре} = \frac{1}{n} \lg K_{\text{равн}} + \frac{1}{n} \lg \left(\frac{\text{произведение активности окисленных форм}}{\text{произведение активности восстановленных форм}} \right).$$

Для реакции восстановления сульфата

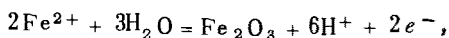


$$\text{ре} = \frac{1}{8} \lg K_{\text{равн}} + \frac{1}{8} \lg \left(\frac{a_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot a_{\text{H}^+}^{10}}{a_{\text{H}_2\text{S}}} \right),$$

где

$$-RT \ln K_{\text{равн}} = \Delta G_{\text{H}_2\text{S}}^0 + 4\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^0 - \Delta G_{\text{SO}_4^{2-}}^0.$$

Определение p_e и E_h по редокс-парам. Приведенные выше рассуждения были основаны на электрохимической ячейке, показанной на рис. 11.2, которая включает платиновую проволоку и стандартный водородный электрод. Они были необходимы для того, чтобы понять сущность p_e и E_h . Но активность электронов в растворе А будет одной и той же независимо от того, присутствуют платиновый электрод и СВЭ или нет. p_e и E_h являются вполне определенными величинами всякий раз, когда оба члена редокс-пары присутствуют вместе в растворе или в контакте с ним. В любом растворе, содержащем ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , p_e и E_h определяются уравнениями (11.10) и (11.7). В любом растворе, содержащем сульфаты и сероводород, p_e и E_h определяются уравнениями (11.11) и (11.8). Редокс-реакции, определяющие p_e и E_h , могут включать твердые фазы, например



$$E_h = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{H^+}^6}{a_{Fe^{2+}}^2} \right), \quad p_e = \frac{1}{2} \lg K_{равн} + \frac{1}{2} \lg \left(\frac{a_{H^+}^6}{a_{Fe^{2+}}^2} \right).$$

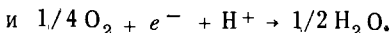
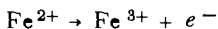
Что случится, если раствор будет содержать более одной редокс-пары, например Fe^{3+} , Fe^{2+} , SO_4^{2-} и H_2S ? Каждая пара будет определять свое значение p_e (или E_h), но эти две величины могут оказаться неодинаковыми. Если система находится в химическом равновесии, две величины должны быть идентичными, но если нет равновесия каждой из форм со всеми другими формами (ситуация, обычная в природе), то эти величины будут различаться. *Если не все редокс-пары находятся в равновесии, нельзя говорить о " p_e (E_h) раствора".* Можно говорить лишь о p_e (E_h), определяемом отдельной парой в растворе, но ошибочно приписывать это p_e (E_h) раствору в целом без тщательного обоснования такого шага.

ИЗМЕРЕНИЕ E_h

Предшествующее обсуждение могло создать впечатление, что величина E_h может быть всегда измерена, если платиновую проволоку погрузить в изучаемый раствор и сравнить полученный при этом потенциал с потенциалом СВЭ¹⁾. Это справедливо только в том случае, когда редокс-реакция на поверхности платины протекает быстро и обратимо и когда электрод чувствителен к отдельной редокс-паре, а не к процессу, включающему две или более редокс-пары, не находящиеся во взаимном равновесии. Эти вопросы детально обсуждены Штуммом и Морганом [312]. Вообще, платиновый электрод достаточно чувствителен лишь к нескольким редокс-парам, важным с точки зрения природных вод. Примерами систем, к которым электрод нечувствителен, являются O_2/H_2O , SO_4^{2-}/H_2S ,

¹⁾ Практически СВЭ почти никогда не применяется. Вместо него используется электрод сравнения (каломельный или хлор-серебряный), потенциал которого по отношению к СВЭ известен.

CO_2/CH_4 , NO_3^-/N_2 , N_2/NH_4^+ и почти все реакции, включающие твердые фазы. В природных водах обычными являются смешанные потенциалы, получающиеся в результате комбинации потенциалов двух различных редокс-систем. Например, в растворе, содержащем Fe^{2+} и растворенный кислород, могут иметь место реакции



Эти две реакции позволили бы получить на платиновом электроде некую величину потенциала, но эта величина не имела бы смысла для каждой из отдельных редокс-пар.

В относительно окисленных водах значения E_h , измеренные с помощью платинового электрода, редко могут быть отнесены к конкретной редокс-паре и редко представляют ценность для количественной интерпретации химии природных вод. В водах же из сильно восстановленной среды вещества, к которым электрод чувствителен, часто присутствуют в слишком малых количествах, чтобы измерения E_h были надежными. В сильно восстановленных водах большое внимание должно быть уделено тому, чтобы избежать контакта с воздухом до измерений или в их процессе.

Брек [44] предположил, что наиболее точные результаты измерения E_h могут быть получены при использовании *уравновешивающей* ячейки. По этому методу небольшому объему раствора, содержащего редокс-пару (например, феррицианид/ферроцианид), дают возможность прийти в течение некоторого времени в электрохимическое равновесие с исследуемым раствором, после чего измеряется E_h этой редокс-пары с помощью платинового электрода. Этот способ в морских водах, по-видимому, более результативен, чем просто платиновая проволока, но нельзя ожидать существования ячейки, чувствительной к такой редокс-паре, как $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$, у которой скорость взаимных превращений между двумя формами исключительно низкая.

При использовании термина " E_h " важно делать различие между величиной, которая измеряется с помощью платинового электрода, и величиной, вычисляемой по активностям редокс-пары. В этой книге E_h используется в последнем смысле; он принимается за термодинамическую переменную, которая в общем случае не может быть прямо измерена. Фактически наиболее важным способом "измерения" E_h является определение содержания обоих членов таких редокс-пар, как формы железа, формы серы, формы микроэлементов (например, мышьяка) [62].

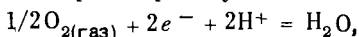
ДИАГРАММЫ $p_e - p\text{H}$ и $E_h - p\text{H}$

Эти диаграммы являются удобным способом изображения соотношений устойчивости, включающих редокс-реакции. Они показывают строго равновесные соотношения, поэтому следует всегда помнить, что в природных водах часто встречаются отклонения от равновесия. Приведенные здесь примеры взяты в основном из работы Гаррелса и Крайста [122].

Система Fe – O – H₂O. *Пример 1.* Построим диаграмму с координатами p_e и pH для системы Fe–O–H₂O при 25°C и $P_{\text{сум}} = 1$ атм, включив в нее O₂(газ), H₂(газ), H₂O(жидк), Fe²⁺, Fe³⁺, Fe₂O₃ и Fe₃O₄.

Сначала рассмотрим устойчивость жидкой воды. При очень высоком p_e давление O₂ в равновесии с жидкой водой будет превышать 1 атм, а при очень низком p_e давление водорода в равновесии с водой будет превышать 1 атм. Поскольку нас интересует только среда, где вода устойчива при суммарном давлении, равном 1 атм, эта устойчивость определяет интересующую нас область p_e – pH .

Верхний предел устойчивости воды определяется реакцией



$$K_{\text{равн}} = \frac{a_{H_2O}}{P_{O_2}^{1/2} \cdot a_e^2 \cdot a_{H^+}^2}.$$

В связи с тем что $a_{H_2O} = 1$ (чистая вода в стандартном состоянии),

$$\lg K_{\text{равн}} = -1/2 \lg P_{O_2} + 2p_e + 2pH,$$

$$p_e = 1/2 \lg K_{\text{равн}} + 1/4 \lg P_{O_2} - pH, \quad (11.12)$$

$\Delta G_{\text{реакции}}^0 = \Delta G_{H_2O}^0 = -56,69$ (другие стандартные свободные энергии образования равны нулю),

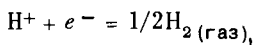
$$\lg K_{\text{равн}} = -\frac{\Delta G_{\text{реакции}}^0}{2,303 RT} = \frac{56,69}{1,364} = 41,56.$$

Для $P_{O_2} = 1$ (верхний предел устойчивости воды) $\lg P_{O_2} = 0$, поэтому

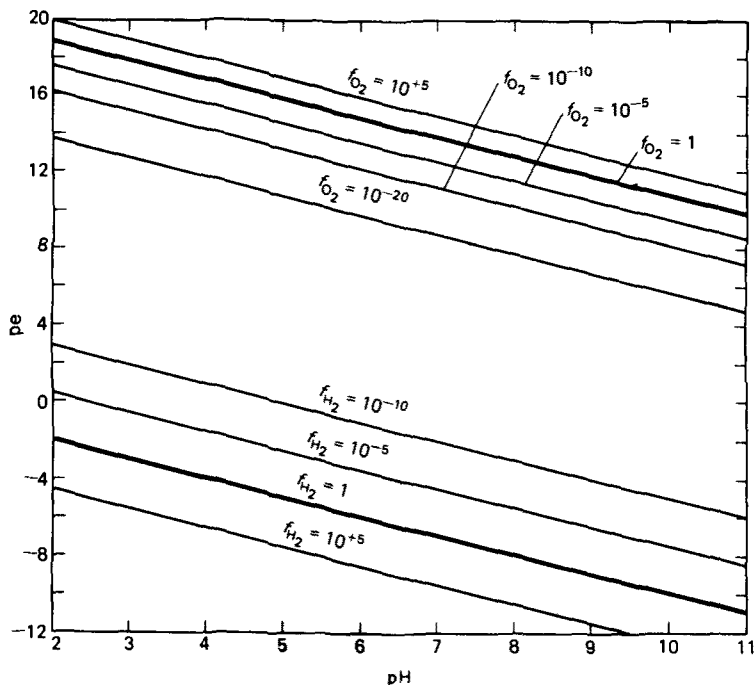
$$p_e = 20,78 - pH.$$

Графически это уравнение в координатах p_e и pH изображается прямой линией с наклоном, равным -1 (рис. 11.3). По уравнению (11.12) построим линии равных P_{O_2} , параллельные линии, соответствующей $P_{O_2} = 1$ атм. Отметим быстрое изменение P_{O_2} при движении от линии, отвечающей $P_{O_2} = 1$ (рис. 11.3). Линия, соответствующая $P_{O_2} = 0,2$ атм, лежит неразличимо близко от линии, соответствующей $P_{O_2} = 1$ атм.

Нижний предел устойчивости воды определяется реакцией



$$K_{\text{равн}} = \frac{P_{H_2}^{1/2}}{a_{H^+} \cdot a_{e^-}},$$



Р и с. 11.3. Линии равных летучестей кислорода и водорода в зависимости от p_e и pH при 25°C .

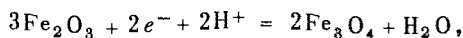
$$\lg K_{\text{равн}} = 1/2 \lg P_{\text{H}_2} + p_e + pH.$$

Так как $G_{\text{реакции}}^0 = 0$, $\lg K_{\text{равн}} = 0$,

$$p_e = 1/2 \lg P_{\text{H}_2} - pH.$$

И снова полученное уравнение изображается прямой линией с наклоном, равным -1 . Линии, соответствующие постоянным P_{H_2} , будут параллельны этой линии; некоторые примеры даны на рис. 11.3. На нижнем пределе устойчивости воды $P_{\text{H}_2} = 1$, $\lg P_{\text{H}_2} = 0$, поэтому $p_e = -pH$.

Теперь рассмотрим границу $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$:



$$K_{\text{равн}} = \frac{1}{a_{e^-}^2 a_{\text{H}^+}^2},$$

$$\lg K_{\text{равн}} = 2p_e + 2pH,$$

$$pe = 1/2 \lg K_{\text{равн}} - pH.$$

Эта граница также будет прямой линией с наклоном, равным -1 . Точка пересечения с осью ординат задается величиной $K_{\text{равн}}$:

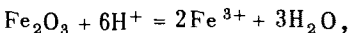
$$\Delta G_{\text{реакции}}^0 = 2\Delta G_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^0 + \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^0 - 3\Delta G_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^0 = -7,37,$$

$$\lg K_{\text{равн}} = +45,41.$$

Уравнение, определяющее границу, таким образом, имеет вид $pe = 2,70 - pH$.

Эта граница изображена на рис. 11.4.

Следующей рассмотрим границу $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}_2\text{O}_3$:



$$K_{\text{равн}} = \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^2}{a_{\text{H}^+}^6},$$

$$\lg K_{\text{равн}} = 2\lg a_{\text{Fe}^{3+}} + 6pH. \quad (11.13)$$

Величина pe в это уравнение не входит, поэтому граница на диаграмме с координатами pe и pH представлена вертикальной прямой линией. Но прежде чем ее провести (т.е. представить границу между "растворенной" и "нерастворенной" формами), необходимо сделать произвольный выбор значения $a_{\text{Fe}^{3+}}$. В качестве активности растворенной формы обычно принимается величина, равная 10^{-6} [122].

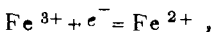
Для иллюстрации эффекта, связанного с выбором $a_{\text{Fe}^{3+}}$, на рис. 11.4 показаны также границы, соответствующие $a_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-3}$ и 10^{-9} . С величиной

$a_{\text{Fe}^{3+}} = 10^{-6}$ уравнение (11.13) принимает вид

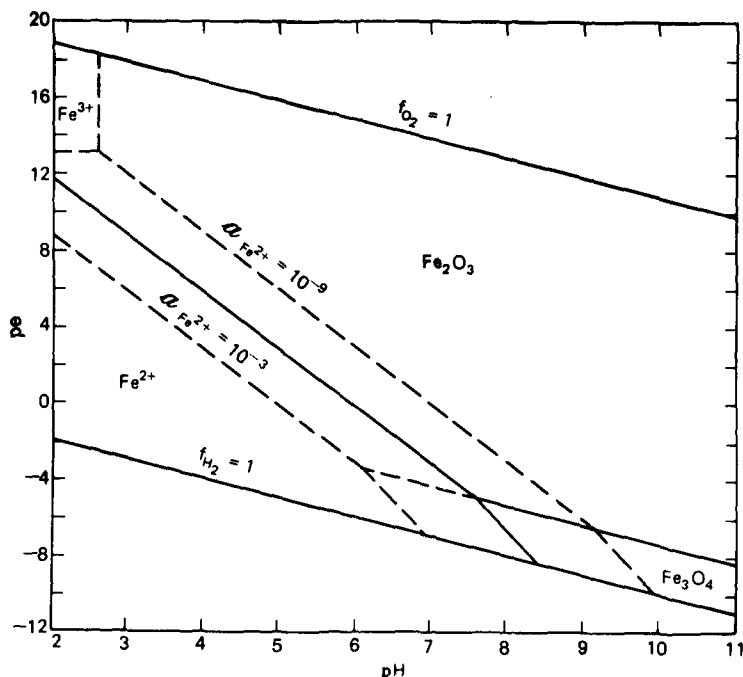
$$pH = 1/6 \lg K_{\text{равн}} + 2.$$

Так как $\lg K_{\text{равн}} = -2,23$ (из величин свободных энергий), границы, соответствующие $a_{\text{Fe}^{3+}} = 10^{-6}$ и 10^{-3} , лежат в области $pH < 2,0$, т.е. выходят за пределы диаграммы на рис. 11.4. Граница для $a_{\text{Fe}^{3+}} = 10^{-9}$ соответствует $pH = 2,63$; она показана на рисунке.

Граница между Fe^{3+} и Fe^{2+} дается уравнением



$$K_{\text{равн}} = \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}} \cdot a_{e^-}},$$

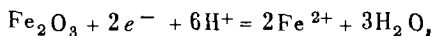


Р и с. 11.4. Диаграмма $pe - pH$ для системы $Fe - O - H_2O$ при $25^\circ C$. Сплошные линии соответствуют границам для $a_{Fe^{2+}} = 10^{-6}$. Граница $Fe_2O_3 - Fe^{3+}$ для $a_{Fe^{3+}} = 10^{-6}$ проходит при $pH < 2$.

$$pe = \lg K_{\text{равн}} - \lg \left(\frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}} \right) = 13,04 - \lg \left(\frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{Fe^{3+}}} \right).$$

В связи с тем, что положение границы не зависит от pH , она должна изображаться горизонтальной линией. Чтобы провести эту границу, мы должны дать определенное значение отношению $a_{Fe^{2+}}/a_{Fe^{3+}}$. Обычно в таких случаях оно принимается равным единице, но при этом нужно помнить, что выше этой границы могут наблюдаться отличающиеся от нуля концентрации Fe^{2+} , а ниже ее — концентрации Fe^{3+} .

Граница $Fe_2O_3 - Fe^{2+}$ вычисляется из уравнения



$$K_{\text{равн}} = \frac{a_{Fe^{2+}}^2}{a_{e^-}^2 \cdot a_{H^+}^6},$$

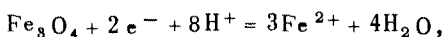
$$pe = 1/2 \lg K_{\text{равн}} - \lg a_{\text{Fe}^{2+}} - 3pH. \quad (11.14)$$

Здесь мы снова должны выбрать значение $a_{\text{Fe}^{2+}}$, чтобы представить границу между растворенной и нерастворенной формами. Если мы выберем такую же величину, что и для $a_{\text{Fe}^{3+}}$, то нам не нужно вычислять $K_{\text{равн}}$.

Граница $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}^{2+}$ является прямой линией с наклоном, равным -3 (уравнение (11.14)), проходящей через точку пересечения границ $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}^{3+}$ и $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$.

При этом, однако, неплохо было бы вычислить $K_{\text{равн}}$ и проверить, пройдет ли новая граница через точку пересечения двух других. Если три границы *не* встретятся в одной точке, это будет свидетельствовать об арифметической ошибке. Неточности в величинах свободных энергий привели бы к ошибочному положению точки пересечения, но точка в любом случае должна быть одна.

Граница $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}^{2+}$ вычисляется из реакции



$$K_{\text{равн}} = \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}^3}{a_{e^-}^2 \cdot a_{\text{H}^+}^8},$$

$$pe = 1/2 \lg K_{\text{равн}} - 3/2 \lg a_{\text{Fe}^{2+}} - 4pH.$$

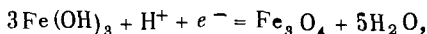
Здесь вновь нет острой необходимости в вычислении $K_{\text{равн}}$, так как граница должна быть прямой линией с наклоном, равным -4 , и проходить через точку пересечения границ $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}^{2+}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$.

Из рис. 11.4 можно сделать вывод, что Fe^{3+} является преобладающей формой только в крайне кислых окислительных условиях, таких, которые встречаются в дренажных водах рудников. В щелочной среде железо должно быть нерастворимым при любых значениях pe ; в нейтральной и слабокислой средах железо должно быть нерастворимым в окислительных условиях и растворимым (в форме Fe^{2+}) в восстановительных условиях.

Пример 2. Как изменится диаграмма, если среди окисных минералов железа наблюдается аморфная $\text{Fe}(\text{OH})_3$ вместо Fe_2O_3 ?

Уравнения для различных границ в этом случае будут почти такими же, но величины $K_{\text{равн}}$ для границ, включающих Fe_2O_3 , будут несколько иными, отражающими меньшую устойчивость $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Эти границы будут иметь те же наклоны, что и на рис. 11.4, но другие точки пересечения.

Рассмотрим границу $\text{Fe}(\text{OH})_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$:



$$pe = \lg K_{\text{равн}} - pH.$$

Из величин свободных энергий в приложении

$$\lg K_{\text{равн}} = +17,25,$$

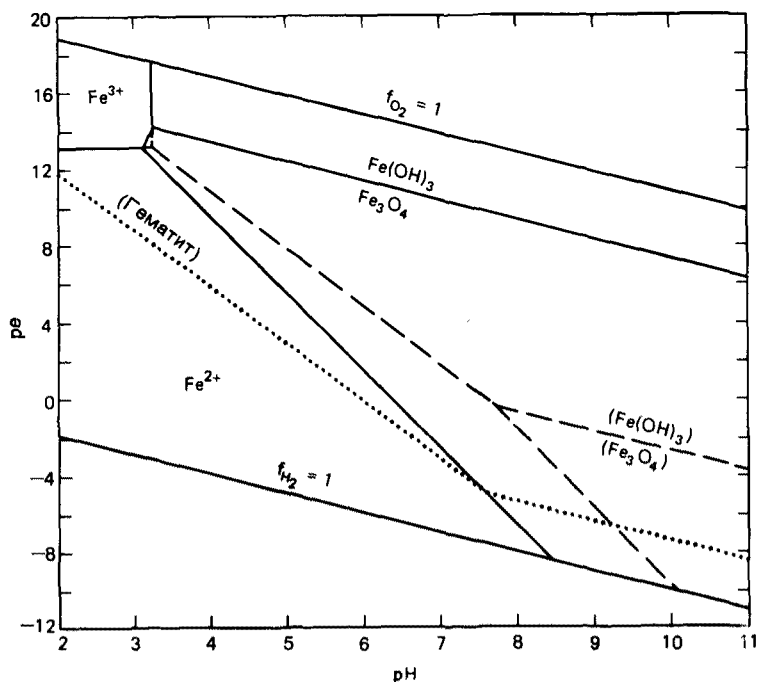
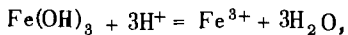


Рис. 11.5. Диаграмма $pe - pH$ для системы $Fe - O - H_2O$ при $25^\circ C$ с аморфной $Fe(OH)_3$ вместо гематита. Пунктирные линии — границы, включающие гипотетический неупорядоченный магнетит, который на 10 ккал/моль менее устойчив, чем магнетит. Точечные линии, включающие гематит, — границы, скопированные с рис. 11.4. Границы твердое вещество/раствор построены для активностей растворенных форм, равных 10^{-6} .

$$pe \approx 17,25 - pH.$$

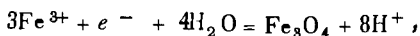
На рис. 11.5 эта граница показана сплошной линией. Для границы $Fe(OH)_3 - Fe^{3+}$:



$$\lg K_{\text{равн}} = \lg a_{Fe^{3+}} + 3pH.$$

Из величин свободных энергий $\lg K_{\text{равн}} = 3,73$, поэтому для $a_{Fe^{3+}} = 10^{-6}$ $pH = 3,24$.

Как только эти две границы проведены, можно убедиться, что единственным путем объединения новых границ с границами $Fe^{3+} - Fe^{2+}$ и $Fe_3O_4 - Fe^{2+}$ (которые в неизменном виде переносятся с рис. 11.4) является установление границы $Fe^{3+} - Fe_3O_4$:



$$pe = \lg K_{\text{равн}} + 3 \lg a_{Fe^{3+}} + 8pH.$$

Вычисляя $\lg K_{\text{равн}}$ и подставляя $a_{\text{Fe}^{3+}} = 10^{-6}$, получаем

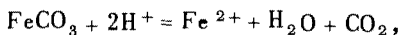
$$pe = -11,95 + 8 pH.$$

Из результирующей диаграммы (рис. 11.5) видно, что эффект замены более устойчивой фазы Fe_2O_3 на менее устойчивую $\text{Fe}(\text{OH})_3$ состоит в значительном уменьшении поля устойчивости гидроокиси железа по сравнению с полем устойчивости его окиси. Это довольно утрированный пример влияния выбора различных величин свободной энергии рассматриваемой фазы на диаграммы устойчивости.

В расчетах, связанных с природными водными системами, вероятно, следует использовать величину свободной энергии Fe_2O_3 (гематита), рассматривая *растворение* явно кристаллического гематита, и величину свободной энергии $\text{Fe}(\text{OH})_3$, рассматривая *осаждение* окиси железа, так как первоначальный ее осадок, по-видимому, является аморфным. Если нами рассматривается осаждение, то неприемлемо использование величины свободной энергии магнетита, которая соответствует хорошо окристаллизованной фазе. Данные об устойчивости аморфного эквивалента магнетита отсутствуют; чисто гипотетический пример того, как влияет уменьшение свободной энергии магнетита на 10 ккал/моль, показан на рис. 11.5 (пунктирные линии). Поле устойчивости магнетита при этом сильно уменьшается, а поля $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и Fe^{2+} соответственно увеличиваются.

Система $\text{Fe} - \text{O} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$. *Пример 3.* Как повлияет на диаграмму (рис. 11.4) включение карбонатных форм при условии, что: а) $P_{\text{CO}_2} = 1$ атм; б) $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3}$ атм; в) $\Sigma \text{CO}_2 = 10^{-2}$ м?

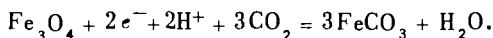
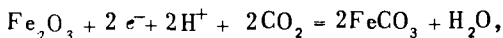
Когда в систему добавляется CO_2 , должна быть рассмотрена фаза сидерита FeCO_3 . Граница $\text{Fe}^{2+} - \text{FeCO}_3$ дается реакцией

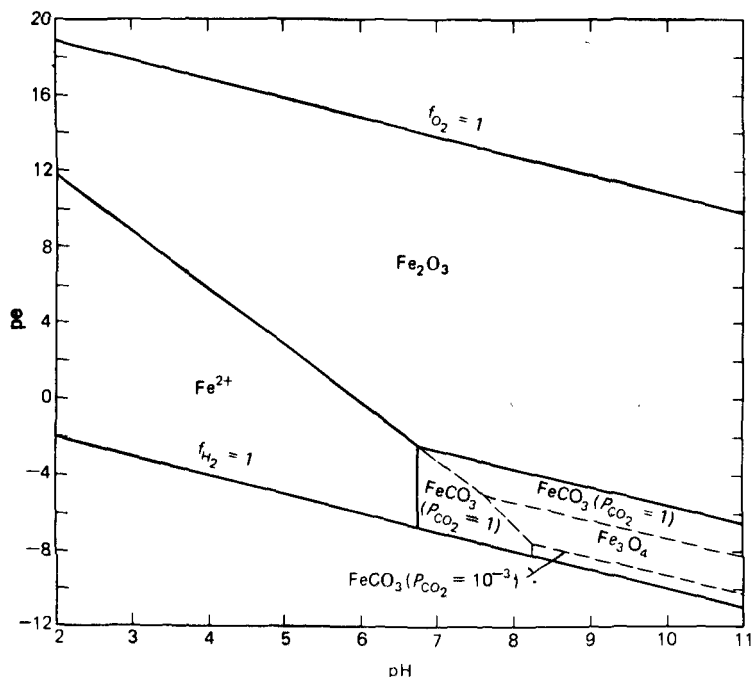


$$K_{\text{равн}} = \frac{a_{\text{Fe}^{2+}} \cdot P_{\text{CO}_2}}{a_{\text{H}^+}^2},$$

$$\lg K_{\text{равн}} = \lg a_{\text{Fe}^{2+}} + \lg P_{\text{CO}_2} + 2 pH.$$

Подстановка $a_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-6}$ и $\lg K_{\text{равн}} = 7,51$ (из величин свободных энергий) дает для $P_{\text{CO}_2} = 1$ рН = 6,76 и для $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3}$ рН = 8,26. Построение этих границ на диаграмме с координатами pe и pH (рис. 11.6) показывает, что необходимо определение границы $\text{FeCO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ при $P_{\text{CO}_2} = 1$ атм и границы $\text{FeCO}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$ при $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3}$ атм. Определяющие их уравнения:

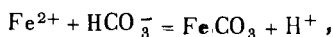




Р и с. 11.6. Диаграмма $p_e - pH$ для системы $Fe - O - H_2O - CO_2$ ($25^\circ C$) при условии, что $P_{CO_2} = 1$ (сплошные линии) и $P_{CO_2} = 10^{-3}$ (пунктирные линии). Границы твердое вещество/раствор построены для $a_{Fe^{2+}} = 10^{-6}$.

Из анализа этих уравнений следует, что обе границы на диаграмме будут представлены прямыми линиями с наклоном, равным -1 . И снова нет реальной необходимости в вычислении констант равновесия, так как границы должны проходить через точки пересечения границ $Fe_2O_3 - Fe^{2+}$ и $Fe^{2+} - FeCO_3 (P_{CO_2} = 1)$ и $Fe_3O_4 - Fe^{2+}$ и $Fe^{2+} - FeCO_3 (P_{CO_2} = 10^{-3})$ соответственно (рис. 11.6).

Случай с постоянной величиной ΣCO_2 несколько сложнее. Можно определить границу $Fe^{2+} - FeCO_3$ в форме уравнения



$$K_{\text{равн}} = \frac{a_{H^+}}{a_{Fe^{2+}} \cdot a_{HCO_3^-}},$$

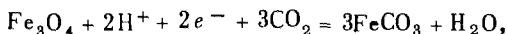
$$pH = -\lg K_{\text{равн}} - \lg a_{Fe^{2+}} - \lg a_{HCO_3^-};$$

Если предположить, что $a_{\text{HCO}_3^-} = \Sigma \text{CO}_2 = 10^{-2}$ и $a_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-6}$, то $\text{pH} = 7,64$.

При этом значении pH предположение о том, что карбонатные формы представлены почти полностью ионом HCO_3^- , совершенно справедливо (гл. 3). Мы предположили также, что $a_{\text{HCO}_3^-} = m_{\text{HCO}_3^-}$. Ошибка от такого предположения при

расчете pH для рассматриваемого типа диаграммы $\text{pe} - \text{pH}$ незначительна.

Граница $\text{Fe}^{2+} - \text{FeCO}_3 (\Sigma \text{CO}_2 \approx 10^{-2})$ пересекает границу $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}_3\text{O}_4$ ниже границы $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$. Поэтому необходимо вычислить границу $\text{FeCO}_3 - \text{Fe}_3\text{O}_4$:



$$\lg K_{\text{равн}} = 2\text{pH} + 2\text{pe} - 3\lg P_{\text{CO}_2},$$

$$\text{pe} = 1/2 \lg K_{\text{равн}} - \text{pH} + 3/2 \lg P_{\text{CO}_2}. \quad (11.15)$$

Если пренебречь коэффициентами активности, то можно выразить P_{CO_2} через ΣCO_2 из соотношения (гл. 3):

$$\Sigma \text{CO}_2 = m_{\text{H}_2\text{CO}_3} + m_{\text{HCO}_3^-} + m_{\text{CO}_3^{2-}} =$$

$$= K_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2} \left(1 + \frac{K_1}{a_{\text{H}^+}} + \frac{K_1 \cdot K_2}{a_{\text{H}^+}^2} \right)$$

или

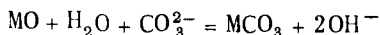
$$P_{\text{CO}_2} = \frac{\Sigma \text{CO}_2}{K_{\text{CO}_2} (1 + K_1/a_{\text{H}^+} + K_1 \cdot K_2/a_{\text{H}^+}^2)}.$$

Подставляя это P_{CO_2} в уравнение (11.15), получаем

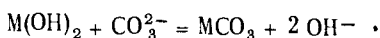
$$\text{pe} = 1/2 \lg K_{\text{равн}} - \text{pH} + 3/2 \lg \Sigma \text{CO}_2 - 3/2 \lg K_{\text{CO}_2} \left(1 + \frac{K_1}{a_{\text{H}^+}} + \frac{K_1 \cdot K_2}{a_{\text{H}^+}^2} \right).$$

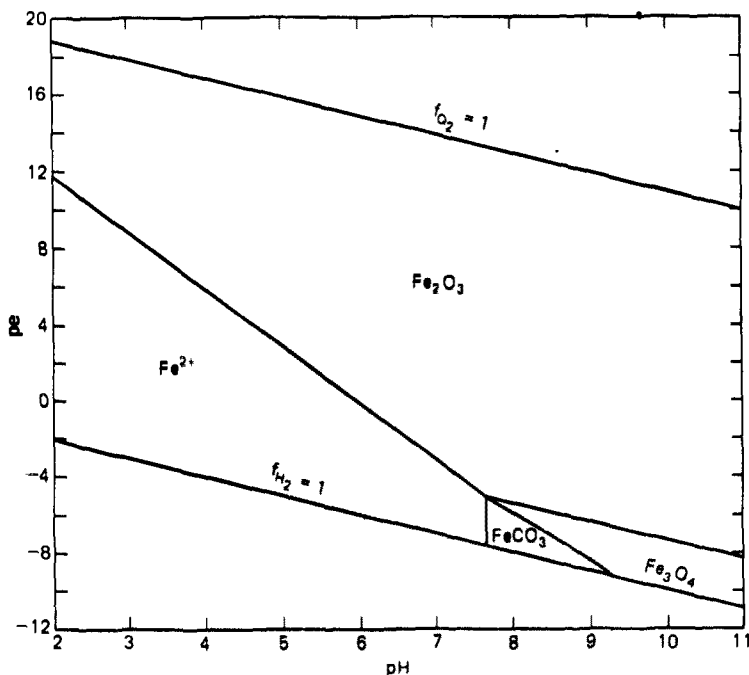
Соотношение между pe и pH явно нелинейное; граница эта показана на рис. 11.7.

Если зафиксирована ΣCO_2 , а не P_{CO_2} , то при высоких значениях pH окиси становятся более устойчивыми по сравнению с карбонатами. В общем виде относительная устойчивость карбонатов по сравнению с окисями и гидроокисями (при одинаковом окислительном состоянии) может быть рассмотрена в форме уравнений типа



или





Р и с. 11.7. Диаграмма $pE - pH$ для системы $Fe - O - H_2O - CO_2$ ($25^\circ C$) при условии, что $\Sigma CO_2 = 10^{-2}$. Границы твердое вещество/раствор построены для $a_{Fe^{2+}} = 10^{-6}$.

Для обоих уравнений

$$K_{\text{равн}} = \frac{a_{CO_3^{2-}}}{a_{OH^-}^2}.$$

Из уравнения (3.30)

$$a_{CO_3^{2-}} = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_{CO_2} \cdot P_{CO_2}}{a_{H^+}^2}.$$

После подстановки $K_{H_2O} = a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$ и преобразования получаем

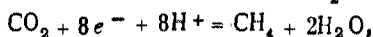
$$\frac{a_{CO_3^{2-}}}{a_{OH^-}^2} = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_{CO_2} \cdot P_{CO_2}}{K_{H_2O}^2},$$

Таким образом, при постоянном P_{CO_2} отношение $a_{CO_3^{2-}} / a_{OH^-}^2$ будет постоян-

ным и независимым от pH . Однако в том случае, когда постоянной является ΣCO_2 (а не P_{CO_2}), $a_{CO_3^{2-}}$ не может изменяться независимо от pH , поэтому с увеличением pH a_{OH^-} увеличивается значительно, чем $a_{CO_3^{2-}}$, и окиси и гид-

роокиси становятся более устойчивыми, чем карбонаты. По тем же причинам при высоких значениях pH силикаты $Fe(II)$ будут устойчивее карбонатов, если ΣCO_2 постоянна; но их относительная устойчивость не будет зависеть от pH при постоянном P_{CO_2} . При произвольных значениях P_{CO_2} и $a_{H_4SiO_4}$ могут быть более устойчивыми как карбонаты, так и силикаты $Fe(II)$. Для каждой величины $a_{H_4SiO_4}$ имеется единственное значение P_{CO_2} , при котором обе фазы могут быть устойчивы одновременно.

Восстановление CO_2 . До сих пор не рассматривались редокс-реакции, включающие CO_2 . При низких значениях pe CO_2 может быть восстановлена до графита, окиси углерода или метана. Рассмотрим в качестве примера давление метана в равновесии с CO_2 ($P_{CO_2} = 1$ атм) как функцию pe и pH :



$$\lg K_{равн} = \lg P_{CH_4} - \lg P_{CO_2} + 8pe + 8pH.$$

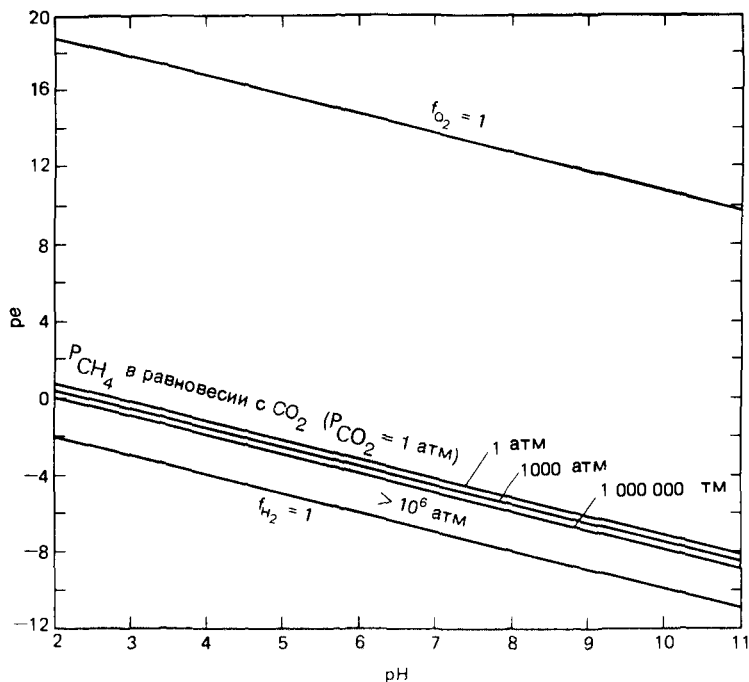
Вычисление $\lg K_{равн}$ и подстановка $P_{CO_2} = 1$ атм дают

$$pe = 2,86 - 1/8 \lg P_{CH_4} - pH.$$

Эти соотношения показаны на рис. 11.8. Когда pe приближается к нижнему пределу устойчивости воды, давление CH_4 в равновесии с CO_2 становится очень высоким. Однако нужно помнить, что образование метана при $25^\circ C$ осуществляется только с помощью микроорганизмов и обычно не достигает равновесного состояния.

Система $Fe-O-H_2O-S$. Пример 4. Как могут быть учтены на диаграмме с координатами pe и pH устойчивости соединений серы и сульфидов железа?

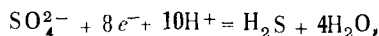
Первая проблема заключается в выборе переменной для описания суммарной активности или концентрации форм серы. При высоких значениях pe вся сера будет находиться в форме сульфата, при низких — в форме сульфидов. В случае промежуточных значений pe важной формой может стать элементарная сера (рис. 11.9). Таким образом, придание активности любой из форм постоянного значения во всем диапазоне $pe - pH$ не является удовлетворительным решением. Лучшим решением будет фиксирование определенной величины $\Sigma S (= a_{SO_4^{2-}} + a_{HSO_4^-} + a_{H_2S} + a_{HS^-} + a_{S^{2-}})$. Если определена ΣS , то величины pe и pH однозначно определяют равновесную активность каждой отдельной формы серы. Хотя существует много других оксикислот и анионов серы (таких, как сульфит, тиосульфат, дитионит и т.д.), сомнительно, чтобы любая из этих форм была устойчивой при $25^\circ C$ и 1 атм.



Р и с. 11.8. Зависимость давления метана в равновесии с CO_2 ($P_{\text{CO}_2} = 1$ атм) при 25°C от p_e и pH .

Границы на рис. 11.9 вычислены из следующих уравнений.

Граница $\text{H}_2\text{S} - \text{SO}_4^{2-}$:

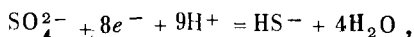


$$\lg K_{\text{равн}} = \lg \left[\frac{a_{\text{H}_2\text{S}}}{a_{\text{SO}_4^{2-}}} \right] + 8 p_e + 10 p_H.$$

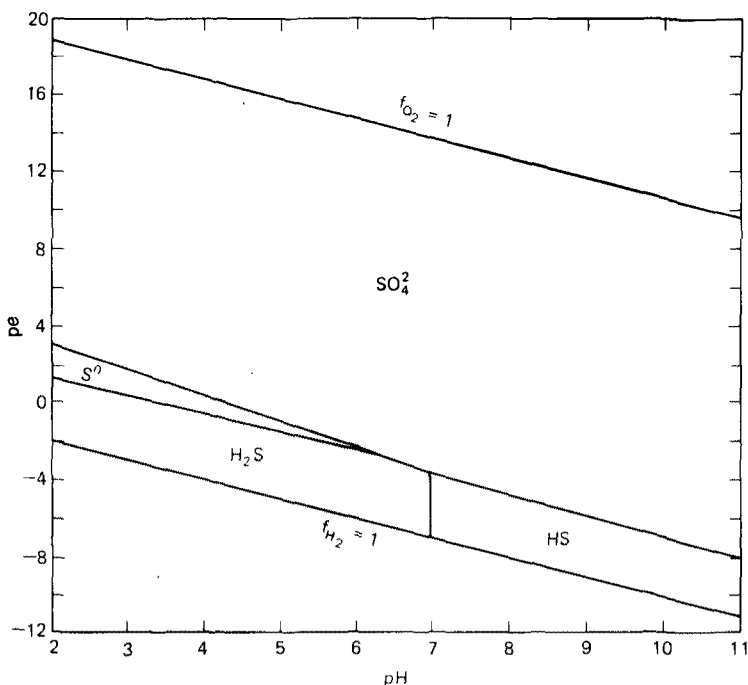
Принимая отношение равным 1 и вычисляя с помощью данных приложения величину $\lg K_{\text{равн}}$, получаем

$$p_e = 5,13 - 5/4 p_H.$$

Граница $\text{HS}^- - \text{SO}_4^{2-}$:



$$\lg K_{\text{равн}} = \lg \left[\frac{a_{\text{HS}^-}}{a_{\text{SO}_4^{2-}}} \right] + 8 p_e + 9 p_H.$$

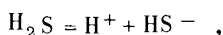


Р и с. 11 9. Зависимость полей устойчивости растворенных форм серы и твердой элементарной серы ($\Sigma S = 10^{-2}$) от pe и pH . С изменением ΣS изменяют свое положение только границы элементарной серы. HSO_4^- и S^{2-} в диапазоне pH , использованном на диаграмме, не являются преобладающими формами.

Принимая отношение равным 1 и вычисляя $\lg K_{\text{равн}}$, получаем

$$pe = 4,25 - 9/8 pH.$$

Граница $H_2S - HS$:



$$\lg K_{\text{равн}} = \lg \left[\frac{a_{HS^-}}{a_{H_2S}} \right] - pH.$$

И снова, принимая, что отношение равно 1, и вычисляя $\lg K_{\text{равн}}$, получаем $pH = 7,00$.

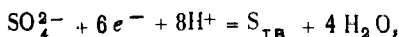
Прежде чем вычислить границы, включающие твердую элементарную серу (или любой сульфид), необходимо придать определенное значение ΣS . Здесь в качестве примера мы используем $\Sigma S = 10^{-2}$. Выше границы $SO_4^{2-} - H_2S$

(или HS^-) почти вся растворенная сера будет в форме сульфата, т.е.

$a_{\text{SO}_4^{2-}} \approx 10^{-2}$. Ниже этой границы при $\text{pH} < 7,0$ $a_{\text{H}_2\text{S}} \approx 10^{-2}$. Эти упрощаю-

щие предположения нельзя использовать только в непосредственной близости к границам.

Граница $\text{SO}_4^{2-} - \text{S}^0$:



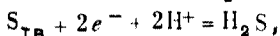
$$\lg K_{\text{равн}} = 6\text{pe} + 8\text{pH} - \lg a_{\text{SO}_4^{2-}}.$$

Подставляя $a_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{-2}$ и вычисляя $\lg K_{\text{равн}}$, получаем

$$\text{pe} = 5,71 - 4/3\text{pH}.$$

На этой границе активность растворенных форм серы в равновесии с твердой серой равна 10^{-2} . Ниже границы равновесные активности форм серы меньше 10^{-2} . Поэтому, когда величина, выбранная для ΣS , снижается, размер поля устойчивости твердой серы уменьшается.

Граница $\text{S}^0 - \text{H}_2\text{S}$:



$$\lg K_{\text{равн}} = \lg a_{\text{H}_2\text{S}} + 2\text{pe} + 2\text{pH}.$$

Подставляя $a_{\text{H}_2\text{S}} = 10^{-2}$ и вычисляя $\lg K_{\text{равн}}$, получаем

$$\text{pe} = 3,40 - \text{pH}.$$

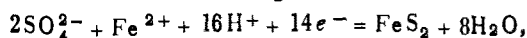
Чтобы решить, где эти две границы сольются с границей $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{S}$ (рис. 11.9), необходимы, казалось бы, более точные расчеты, в которых учитывается, что ΣS складывается как из H_2S , так и из SO_4^{2-} . Однако на рис. 11.9 результаты более точных расчетов почти неотличимы от результатов, основанных на предположении, что $\Sigma\text{S} = \text{SO}_4^{2-}$ или $\Sigma\text{S} = \text{H}_2\text{S}$.

Поля устойчивости HSO_4^- и S^{2-} находятся за пределами диапазона pH, показанного на рис. 11.9.

Граница сульфат – сульфид является, по-видимому, наиболее важной из всех редокс-границ в химии природных вод. Для многих переходных металлов она представляет (приблизительно) линию, разделяющую область, где устойчивы окислы, карбонаты или растворенные ионы, и область, где устойчивы нерастворимые сульфиды (предполагается, что в растворе присутствует некоторое количество серы). Начало восстановления сульфатов оказывает большое влияние и на биологические системы.

Верхний предел устойчивости пирита определяется границами между FeS_2 и Fe^{2+} или Fe_2O_3 . Сульфиды железа осаждаются при крайне низких концентрациях растворенных сульфидных форм, поэтому мы должны принять, что верхний предел устойчивости пирита на рис. 11.9 лежит выше границы сульфат – сульфид. Если это верно, то на верхнем пределе устойчивости пирита $a_{\text{SO}_4^{2-}} = \Sigma\text{S}$.

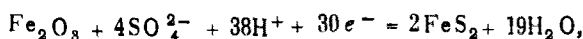
Граница $\text{Fe}^{2+} - \text{FeS}_2$:



$$\lg K_{\text{равн}} = -2 \lg a_{\text{SO}_4^{2-}} - \lg a_{\text{Fe}^{2+}} + 16 \text{pH} + 14 \text{pe}.$$

Подставляя $a_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{-2}$, $a_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-6}$ и вычисляя $\lg K_{\text{равн}}$, получаем $\text{pe} = 5,41 - 8/7 \text{pH}$.

Граница $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeS}_2$:



$$\lg K_{\text{равн}} = -4 \lg a_{\text{SO}_4^{2-}} + 38 \text{pH} + 30 \text{pe}.$$

Подставляя $a_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{-2}$ и вычисляя $\lg K_{\text{равн}}$, получаем $\text{pe} = 6,24 - 38/30 \text{pH}$.

Эти границы изображены на рис. 11.10.

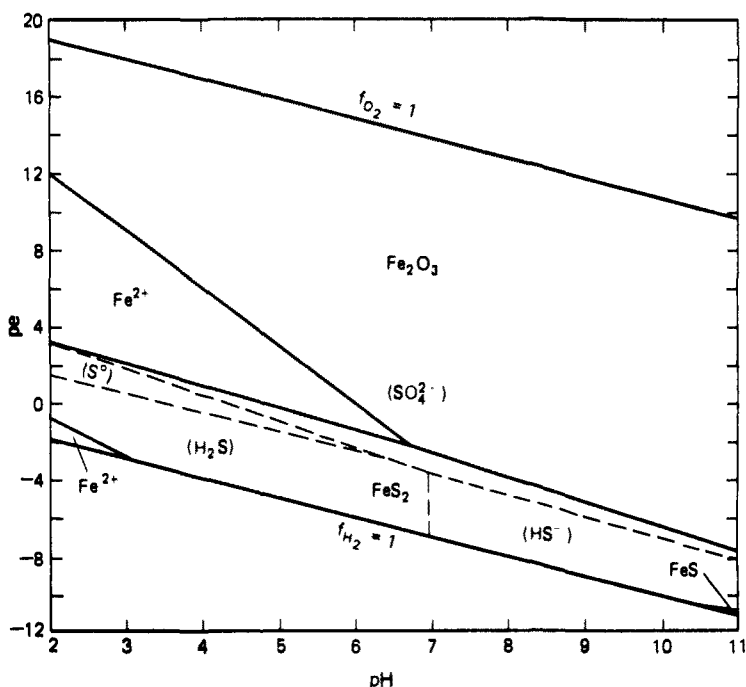


Рис. 11.10. Диаграмма $\text{pe} - \text{pH}$ для системы $\text{Fe} - \text{O} - \text{H}_2\text{O} - \text{S}$ (25°C) при условии, что $\Sigma\text{S} = 10^{-2}$. Границы твердое вещество/раствор построены для $a_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-6}$. Пунктирными линиями показано распределение форм серы, скопированное с рис. 11.9.

Сера в пирите находится в более высоком формальном окислительном состоянии, чем сера в H_2S или FeS . Таким образом, в области низких значений pe пирит становится неустойчивым по отношению к Fe^{2+} при низких значениях pH :



и неустойчивым по отношению к FeS при высоких значениях pH :



Границы, соответствующие уравнениям (11.16) и (11.17), показаны на рис. 11.10. При ΣS (10^{-2}), использованной для построения диаграммы, нижние пределы устойчивости пирита представляются несущественными, но когда ΣS уменьшается, поле устойчивости пирита сужается, и эти границы оказываются в пределах $pe - pH$, более типичных для природных вод.

Когда в природных водах образуется сульфидный минерал железа, первой выпадающей фазой обычно является неустойчивый моносульфид [19]. Этот моносульфид быстро окисляется до пирита, и именно пирит является обычным сульфидом железа, встречающимся как в современных осадках, так и в древних осадочных породах. Марказит — минерал того же химического состава, что и пирит, но другой кристаллической структуры. Причины, по которым марказит иногда образуется вместо пирита, не выяснены.

Мы могли бы к системе $Fe - O - S$ добавить другие компоненты (например, CO_2) и построить диаграмму, показанную на рис. 11.11, но такие диаграммы скорее усложняют, чем упрощают интерпретацию химии природных вод. В связи с тем, что обе фазы — сульфид и карбонат железа на диаграмме $pe - pH$ выступают как существенные устойчивые фазы, ΣS должна быть зафиксирована при очень низком значении, а P_{CO_2} (или ΣCO_2) — при высоком. Для природных систем обычно проще и реальнее рассматривать два случая: 1) сера присутствует в растворе, в этом случае уместно использование такой диаграммы, как на рис. 11.10; 2) сера отсутствует, здесь более подходят такие диаграммы, как на рис. 11.6 или 11.7.

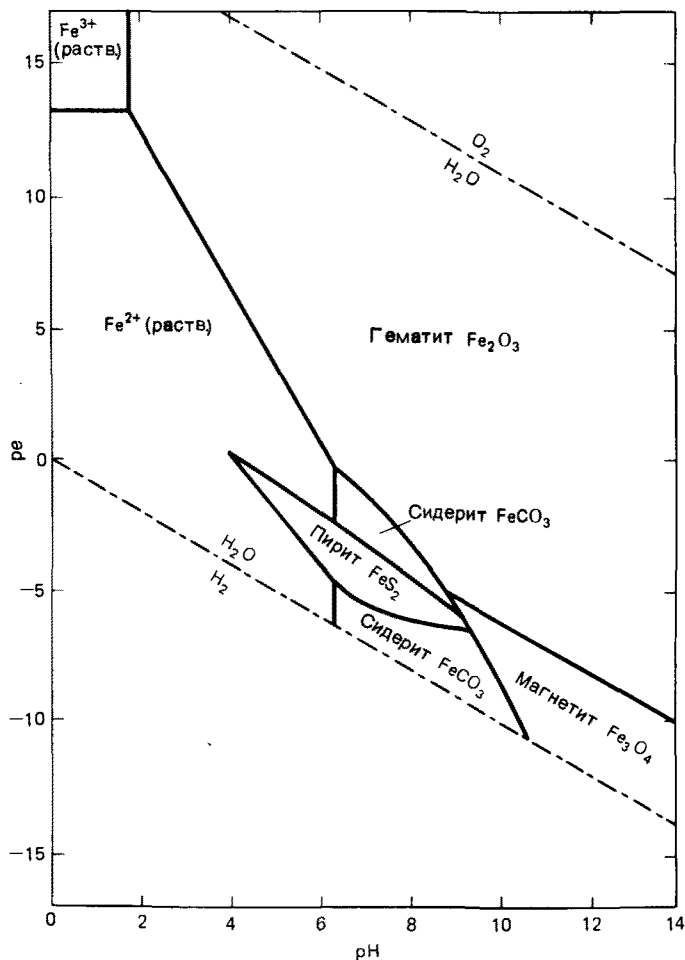
Диаграммы $Eh - pH$. Рассуждения и уравнения при построении диаграмм $Eh - pH$ очень сходны с таковыми для диаграмм $pe - pH$. Они детально рассмотрены Гаррелсом и Крайстом [122] и здесь не обсуждаются. Диаграммы эти идентичны, за исключением шкалы на вертикальной оси, которая изменяется в соответствии с уравнением

$$Eh = \frac{RT}{2,303 F} \cdot pe,$$

что отмечалось выше в этой главе. При $25^\circ C$

$$Eh = 0,059 pe.$$

Эти две шкалы сравниваются графически на рис. 11.12. Один из недостатков использования Eh в качестве переменной состоит в том, что наклоны границ различных полей устойчивости зависят от T , чего удается избежать в случае, когда переменной является pe .

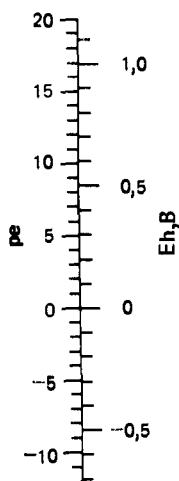


Р и с. 11.11. Соотношения устойчивости в системе $\text{Fe}-\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{S}-\text{CO}_2$ (25°C) при условии, что $\Sigma\text{S} = 10^{-6}$, $\Sigma\text{CO}_2 = 10^0$ (по Гаррелсу и Крайсту [122]).

ПАРЦИАЛЬНОЕ ДАВЛЕНИЕ И ФУГИТИВНОСТЬ. ДИАГРАММЫ ФУГИТИВНОСТЕЙ

Как упоминалось в начале главы, в качестве индикатора редокс-условий вместо pe можно использовать активность кислорода. Ее удобнее выражать через фугитивность кислорода в газовой фазе, с которой раствор находится в равновесии. Фугитивность численно выражается так же, как парциальное давление, хотя сомнительно, чтобы парциальное давление в 10^{-80} атм было более реальной физической величиной.

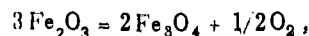
Пример 5. Построить диаграммы устойчивости для системы $\text{Fe}-\text{O}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{S}$ используя в качестве индикатора редокс-условий $\lg f_{\text{O}_2}$.



Р и с. 11.12. Сравнение шкал рН и Еh при 25°C.

Имеется несколько возможных вариантов выбора второй оси; мы проиллюстрируем здесь использование рН и $\lg f_{O_2}$. Это эквивалентно проведению сечений через трехмерные диаграммы с осями $\lg f_{O_2}$, $\lg f_{CO_2}$ и рН.

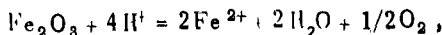
Граница $Fe_2O_3 - Fe_3O_4$:



$$K_{равн} = f_{O_2}^{1/2},$$

$\lg f_{O_2} - 2 \lg K_{равн} = -72,31$ (из величин свободных энергий). . Граница $Fe_2O_3 - Fe^{2+}$:

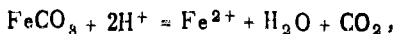
Граница $Fe_2O_3 - Fe^{2+}$:



$$\lg K_{равн} = 2 \lg a_{Fe^{2+}} + 1/2 \lg f_{O_2} + 4 pH.$$

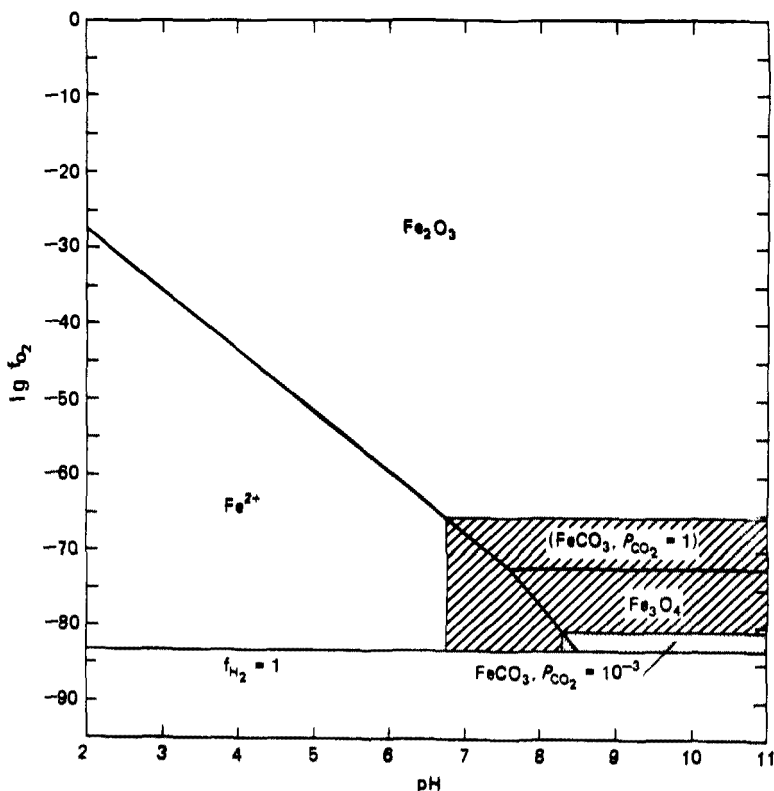
Если мы дадим величине $a_{Fe^{2+}}$ определенное значение, то на диаграмме с координатами $\lg f_{O_2}$ и рН получили прямую линию с наклоном, равным -8 (рис. 11.13), а на диаграмме с координатами $\lg f_{O_2} - \lg f_{CO_2}$ — горизонтальную линию (рис. 11.14).

Граница $FeCO_3 - Fe^{2+}$:



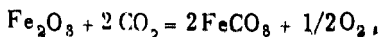
$$\lg K_{равн} = \lg a_{Fe^{2+}} + \lg f_{CO_2} + 2 pH.$$

На рис. 11.13 и 11.14 этому уравнению соответствуют вертикальные линии.



Р и с. 11.13. Зависимость соотношений устойчивости в системе $\text{Fe} - \text{O} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ при 25°C от $\lg f_{\text{O}_2}$ и pH . Заштрихованная область — поле устойчивости сидерита при $P_{\text{CO}_2} = 1$ атм, область с точками — поле устойчивости сидерита при $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3}$ атм. Границы твердое вещество/раствор построены для $a_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{-6}$.

Граница $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeCO}_3$:

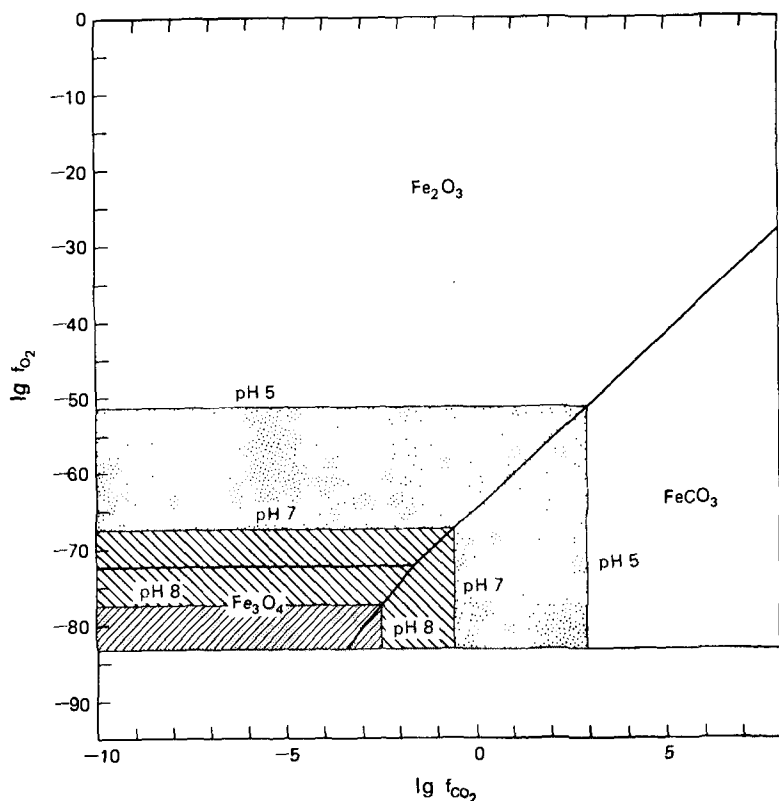


$$\lg K_{\text{равн}} = 1/2 \lg f_{\text{O}_2} - 2 \lg f_{\text{CO}_2},$$

$$\lg f_{\text{O}_2} = 2 \lg K_{\text{равн}} + 4 \lg f_{\text{CO}_2}.$$

Это соответствует линии с наклоном, равным + 4, на рис. 11.14 и (если поддерживать f_{CO_2} на постоянном уровне) горизонтальной линии на рис. 11.13.

Другие границы, входящие в полные диаграммы, могут быть вычислены таким же путем. Диаграмма, аналогичная приведенной на рис. 11.13, может



Р и с. 11.14. Зависимость соотношений устойчивости в системе $Fe-O-H_2O-CO_2$ при $25^\circ C$ от $\lg f_{O_2}$ и $\lg f_{CO_2}$. Затененные области — поля устойчивости Fe^{2+} (с активностями, превышающими 10^{-6}) при различных значениях pH.

быть построена с помощью метода, описанного в примере 3, если предположить, что постоянной является не f_{CO_2} , а ΣCO_2 .

Рис. 11.13 в сущности очень похож на рис. 11.6: наклоны некоторых граничных линий различаются, но основная топология диаграмм остается одной и той же. Это и неудивительно, так как оба типа диаграмм являются лишь удобными графическими способами изображения данных о свободных энергиях. Соотношения устойчивости не зависят от того, какие переменные использованы в качестве редокс-осей, и для систем, находящихся в равновесии, интерпретация, проведенная на основе диаграммы одного типа, столь же хорошо может быть сделана на основе диаграммы другого типа.

В данной главе мы показали, как строить диаграммы устойчивости самого общего вида для редокс-реакций в природных водах. Применение этих диаг-

рам будет рассмотрено в других главах. Имеется много возможностей выбора осей для диаграмм устойчивости, и при решении некоторых частных проблем двумя наиболее полезными осями могут оказаться совсем не $p\text{e}$ (или $E\text{h}$) и pH . Во многих средах, например в подземных водах конкретного водоносного горизонта или в поровых водах морских осадков, величины pH почти постоянны, поэтому имеет смысл строить диаграммы с фиксированными значениями pH , а в качестве осей использовать другие переменные (например, $\lg f_{\text{CO}_2}$, ΣS , $\lg a_{\text{S}^{-2}}$). Такие диаграммы можно легко построить на основе того же общего подхода, который использовался при построении диаграмм $p\text{e} - \text{pH}$.

Наконец, необходимо подчеркнуть, что диаграммы, рассмотренные выше, отображают только равновесные соотношения. Полное равновесие между редокс-системами в природных водах является скорее исключением, чем правилом. Диаграммы устойчивости очень полезны, особенно для полуколичественной интерпретации, однако следует учитывать и их ограниченность.

Контрольные вопросы

Используйте значения свободных энергий из приложения, приняв температуру равной 25°C .

1. Поверхностный слой морской воды имеет $\text{pH} = 8,2$. Присутствуют следующие редокс-пары:

а) O_2 при $P_{\text{O}_2} = 0,21$ атм и вода;

б) N_2 при $P_{\text{N}_2} = 0,76$ атм и NO_3^- с концентрацией $4 \cdot 10^{-5} \text{ м}$;

в) CO_2 при $P_{\text{CO}_2} = 3 \cdot 10^{-4}$ атм и CH_4 при $P_{\text{CH}_4} = 1,5 \cdot 10^{-6}$ атм.

Какую величину $p\text{e}$ определяет каждая пара? Являются ли они одинаковыми?

2. Постройте поле устойчивости фаялита FeSiO_4 на рис. 11.4, предполагая:

а) равновесие с аморфным кремнеземом;

б) равновесие с кварцем.

3. Когда в современных осадках происходит восстановление сульфатов, то часто первыми из сульфидных минералов образуются маккинавит FeS и грейгит Fe_3S_4 . Перечертите рис. 11.10, рассматривая каждую из этих фаз вместо пирита. Как велико различие результатов в зависимости от того, который из сульфидов железа был выбран?

4. Постройте диаграмму с координатами $p\text{e}$ и pH для системы $\text{Mn} - \text{O} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{SiO}_2$, рассматривая Mn^{2+} и фазы MnO_2 (бирнессит), Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , $\text{Mn}(\text{OH})_2$ (пирохроит), MnCO_3 , MnSiO_3 и предполагая, что:

а) отсутствует SiO_2 или CO_2 ;

б) $P_{\text{CO}_2} = 1$ атм, SiO_2 отсутствует;

в) $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3}$ атм, SiO_2 отсутствует;

г) вода равновесна с кварцем, CO_2 отсутствует;
д) вода равновесна с аморфным кремнеземом, CO_2 отсутствует.
(при достаточном наборе цветных карандашей все эти случаи могут быть показаны на одной диаграмме).

5. Постройте диаграмму с координатами f_{O_2} и pH, используя те же фазы и предположения, что и в вопросе 4.
6. Постройте диаграмму с координатами f_{O_2} и f_{CO_2} для системы, приведенной в вопросе 4, предполагая, что кремнезем отсутствует и что:
а) pH = 5; б) pH = 7; в) pH = 8.
7. Должен ли быть MnS важной фазой современных осадков? Обоснуйте ваши доводы.
8. Сравните диаграммы с координатами p_e и pH для Fe-систем в тексте с диаграммой для Mn-систем в вопросе 4. Мобилизация какого элемента, по вашему мнению, произойдет первой, если условия станут восстановительными? Если морская вода будет захвачена осадком вместе с органическим веществом, то какие изменения концентраций вы должны ожидать при прогрессивном снижении p_e : а) для железа; б) для марганца?

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Garrels R.M. and C.L. Christ, 1965. *Solutions, Minerals and Equilibria*. Harper & Row, New York, Chaps. 5, 6, and 7.
Stumm W. and J.J. Morgan, 1981. *Aquatic Chemistry*, 2nd ed. Wiley-Interscience, New York, Chap. 7.

Окисление – восстановление в природных условиях

Редокс-условия в реках, озерах и океане контролируются главным образом фотосинтезом и бактериальным разложением органического вещества.

ФОТОСИНТЕЗ

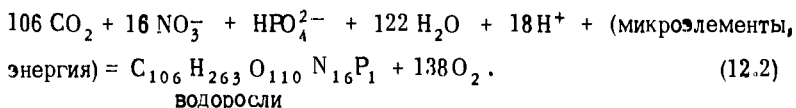
Фотосинтез – это процесс, при котором двуокись углерода (которая может образоваться из HCO_3^-) превращается в органическое вещество и кислород:



При фотосинтезе энергия Солнца используется для образования из устойчивого соединения CO_2 соединений (органического вещества и кислорода), которые при их совместном присутствии являются неустойчивыми. В отсутствие фотосинтеза кислород атмосферы непрерывно расходовался бы на окисление органического вещества до полного исчезновения свободного O_2 [126, 170].

В процессе фотосинтеза участвуют не только углерод и кислород. Растениям требуются также соединения азота, фосфора и многие рассеянные элементы. Растения (в водных системах в первую очередь микроскопические водоросли) будут расти и размножаться до тех пор, пока не используют все имеющиеся фосфаты или нитраты, после чего фотосинтез прекратится. В незагрязненных пресных водах лимитирующими питательными веществами обычно являются фосфаты, в загрязненных водах фотосинтез в некоторых случаях лимитируется нитратами. Иногда на короткое время лимитирующими могут стать некоторые рассеянные элементы, но это случается редко. Фотосинтез в конечном счете является источником пищи для всех организмов поверхностных вод.

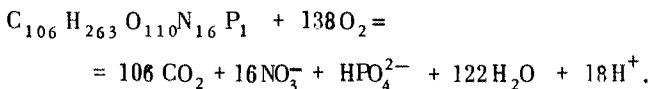
Состав органического вещества планктона определяется приближенной формулой $\text{C}_{106}\text{H}_{263}\text{O}_{110}\text{N}_{16}\text{P}_1$ [280], поэтому фотосинтез может быть представлен более сложным уравнением по сравнению с уравнением (12.1):



Уравнение (12.2) иллюстрирует огромное значение фосфата в углеродно-кислородном балансе вод, особенно озерных. Каждый атом фосфора (в форме фосфата), добавленный в поверхностную воду, способствует фиксации в органическом веществе 106 атомов углерода, и когда органическое вещество, образовавшееся при участии одного атома фосфора, распадается, оно становится потенциальным потребителем 138 молекул кислорода.

ДЫХАНИЕ И РАЗЛОЖЕНИЕ

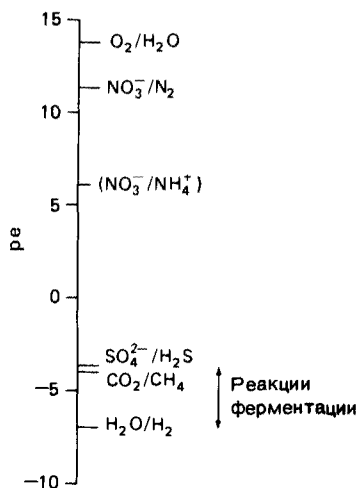
Пока имеется свободный кислород, общий результат дыхания и разложения по существу обратен фотосинтезу:



Углерод выделяется в форме CO_2 , органически связанный азот — в форме NO_3^- , органически связанный фосфор — в форме HPO_4^{2-} . Выделение CO_2 влечет за собой увеличение P_{CO_2} и, следовательно, снижение pH.

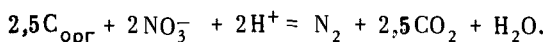
Когда молекулярного кислорода нет или когда он израсходован, разложение органического вещества продолжается в виде серии реакций, которые отражают последовательное снижение уровней p_e (рис. 12.1). Наиболее важными из них являются реакции:

1. Денитрификация. В процессе сложной серии этих реакций бактерии используют для окисления органического вещества до CO_2 кислород нитратных



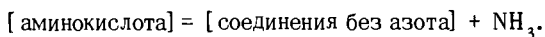
Р и с. 12.1. Приближенные значения p_e , соответствующие различным редокс-реакциям в водах при pH = 7 и 25°C.

ионов. Стехиометрия суммарной реакции имеет вид

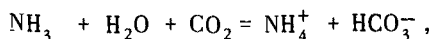


Роль этой реакции состоит в превращении нитрата (важного питательного вещества) в биологически инертный молекулярный азот, который является важной составной частью баланса питательных веществ озер и рек.

2. Разложение аминокислот. Аминокислоты являются составной частью протеинов. В анаэробных условиях они разлагаются в соответствии с реакцией

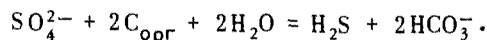


NH_3 реагирует с образованием NH_4^+ :



вызывая повышение pH. Возрастание pH может вызвать осаждение кальция в форме карбоната или мыла (кальциевой соли жирной кислоты) [18, 20], что может иметь значение при образовании конкреций.

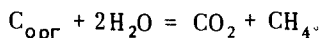
3. Восстановление сульфатов. Это реакции, в которых бактерии используют кислород сульфатных ионов для окисления органического вещества до CO_2 , образуя в качестве побочных продуктов сульфидные формы. Стехиометрия этой реакции:



Если pH воды выше 7, образуется главным образом HS^- , а в присутствии любых способных к реакциям соединений железа сульфидные формы будут реагировать с ними, образуя твердые сульфиды. Имеется много следствий восстановления сульфатов. H_2S для большинства организмов является высокотоксичным веществом, сильно влияющим на флору и фауну данной среды. Превращение окислов железа в сульфиды обычно вызывает изменение цвета от красного или коричневого до черного или серого. Те вещества (например, тяжелые металлы и фосфатный ион), которые были адсорбированы на оксигидроокиси Fe (III) (гл. 13), будут выделяться в раствор, при этом многие тяжелые металлы (например, Cu, Zn, Mo, Pb, Hg), которые в окисленных водах были относительно растворимыми (при условии, что pH не очень высок), в присутствии растворенных сульфидов становятся очень слабо растворимыми (как сульфиды).

4. Ферментация. Известно много бактериальных реакций ферментации типа органическое соединение A = органическое соединение B + CO_2 ,

которые могут происходить при различных значениях pH в зависимости от конкретных органических веществ, участвующих в реакции. Самой простейшей и одной из наиболее важных реакций этого типа является образование метана:



Равновесное значение p_e этой реакции показано на рис. 12.1. Другие реакции ферментации могут протекать при еще более низких значениях p_e вплоть до границы $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$.

Все реакции анаэробного разложения протекают с участием бактерий, которые используют их как источник энергии. Поскольку бактерии получают энергию за счет реакций, их функция в сущности состоит в том, чтобы катализировать превращение термодинамически неустойчивых систем в более устойчивые. В общем случае в каждой реакции участвует свой специфический тип бактерий, а реакции протекают в строгой последовательности, при этом раньше всего протекают реакции, дающие бактериям наибольшую энергию. Например, сульфатредукция не может происходить, пока не израсходован весь молекулярный кислород, а генерация метана — пока не израсходованы все сульфаты.

РЕДОКС-БУФЕРНОСТЬ

Наряду с p_e (редокс-уровнем или редокс-интенсивностью) существует понятие *редокс-буферности* (или *редокс-емкости*). Система является забуференной относительно редокс-процессов, если в ней присутствуют соединения, способные окисляться или восстанавливаться, что препятствует значительным изменениям p_e при добавлении небольших количеств сильно окисляющих или восстанавливающих агентов. На рис. 12.2 схематически показано, как мо-

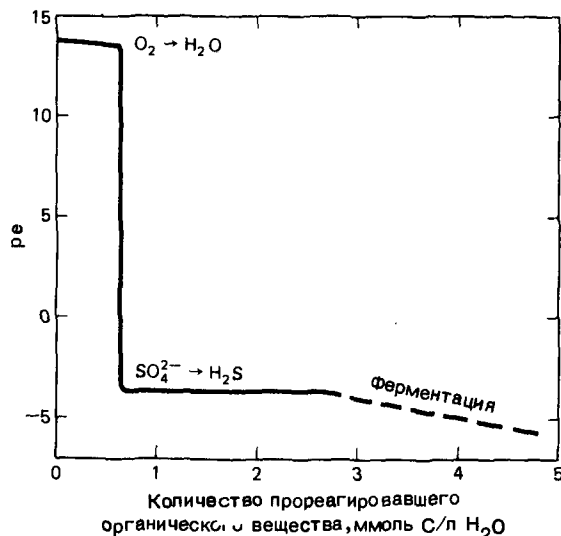
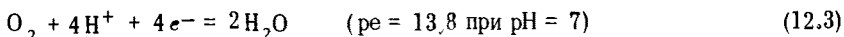


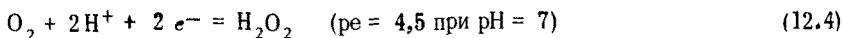
Рис. 12.2. Изменение p_e пресной воды (исходные содержания $\text{O}_2 \approx 10$ мг/л, $\text{SO}_4^{2-} = 96$ мг/л) в зависимости от количества разложившегося органического вещества (C). Реакции, включающие соединения азота, создают лишь небольшую буферность между уровнями $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ и $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{S}$. Значение pH предполагается постоянным, равным 7,0.

жет изменяться ре при разложении органического вещества в обычной поверхностной воде. Предполагается, что вода первоначально была в равновесии с атмосферным O_2 , но дополнительное поступление кислорода в процессе разложения органического вещества отсутствовало.

Пока есть свободный кислород, величина ре остается высокой. В литературе отмечаются расхождения по поводу "верного" значения ре воды, содержащей кислород. Полное восстановление кислорода



по существу происходит не в виде одной ступени, а как две отдельные реакции:

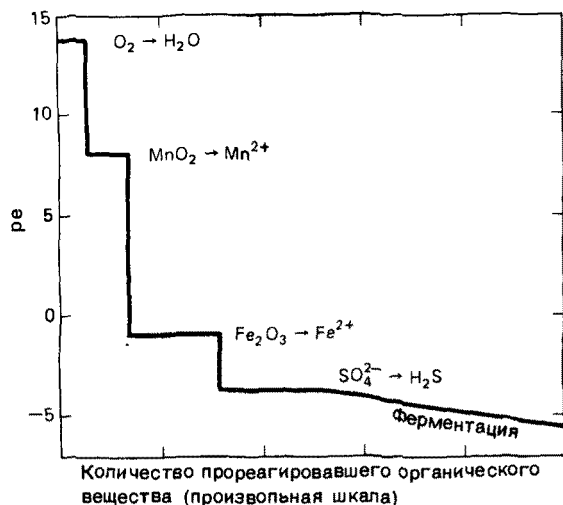


и



Брек [44] показал, что реакция (12.5) протекает значительно медленнее реакции (12.4) и что ре в основном контролируется последней. Следовательно, эффективная величина ре в воде, содержащей кислород, при $pH = 7$ должна быть равна 4,5, а не 13,8, как это следует из уравнения (12.3). Штумм [310] не согласился с этим, отметив, что одни природные редокс-системы ведут себя так, как будто бы величину ре определяла реакция (12.3), а другие — реакция (12.4). Штумм пришел к выводу, что использование одного значения ре для природной воды, содержащей кислород, лишено смысла, так как различные редокс-пары в водах не находятся в равновесии друг с другом. Поскольку нельзя установить одно значение ре для всех редокс-систем, то, вероятно, лучше характеризовать значение ре термином "высокое" без его точного цифрового значения. Для целей же общего обсуждения логично использовать конкретную величину ре, определяемую парой O_2/H_2O , как и любой другой редокс-парой.

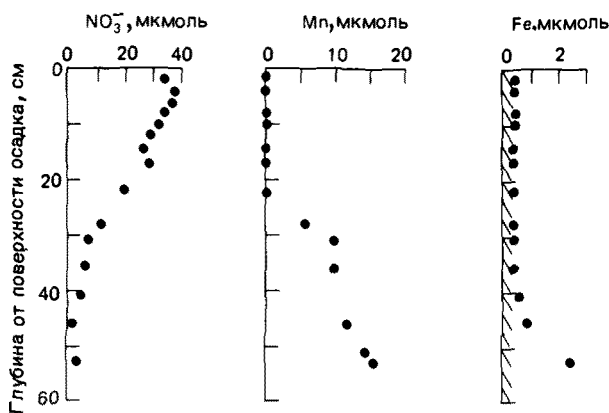
Как только весь кислород израсходован, ре резко уменьшается до величин, при которых начинается восстановление сульфатов (содержание нитратов в водах обычно слишком мало, чтобы денитрификация могла создать заметную буферность). На этой стадии величина ре остается почти постоянной, пока не будут восстановлены все сульфаты, а затем медленно снижается, так как протекают различные реакции ферментации. Следует ожидать, что значения ре в природных водах в основном соответствуют забуференным состояниям, так как незабуференные состояния неустойчивы; любые следы кислорода или реакционноспособного органического вещества должны сдвигать ре от незабуференных значений до забуференных. Единственным местом, где можно ожидать сохранение "незабуференного" ре, является область, в которой ре контролируется диффузией между анаэробной водой (например, поровой водой осадков) и аэробной (например, содержащей O_2 водой озера или океана).



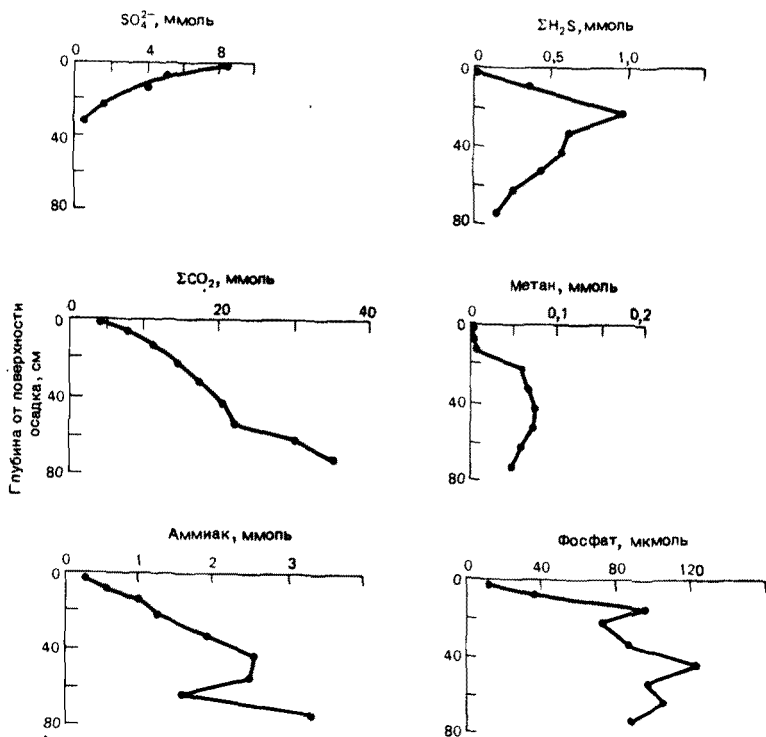
Р и с. 12.3. Изменение pe пресной воды в контакте с осадком в зависимости от количества разложившегося органического вещества. Длины различных горизонтальных участков являются произвольными и зависят от количеств участвующих в реакции твердых фаз. Значение pH предполагается постоянным и равным 7,0.

До сих пор мы рассматривали только редокс-реакции, включающие органическое вещество и растворенные вещества вод. В подземных водах и водах, находящихся в контакте с осадками, редокс-реакции с участием твердой фазы могут также буферировать pe . Рис. 12.3 показывает, как можно видоизменить рис. 12.2, чтобы отразить на нем такие реакции. Протяженность горизонтальных участков на рис. 12.3 произвольная, так как трудно дать обобщающую картину распределения и реакционной способности отдельных минералов в осадках.

Некоторые последствия бактериального разложения органического вещества в морских осадках показаны на рис. 12.4 и 12.5. На рис. 12.4 приведены профили растворенных нитрата, марганца и железа в керне из восточной части экваториальной Атлантики [117]. Первыми восстанавливаются нитраты (стадия денитрификации), затем происходит восстановление окислов марганца до Mn^{2+} , после чего восстанавливаются окислы железа до Fe^{2+} . Восстановление сульфатов в изучаемом керне не наблюдалось (сульфатредукция, по-видимому, происходила на большей глубине), что соответствует относительно низкому содержанию органического вещества в осадке. На рис. 12.5 показан химический состав поровых вод керна (содержавшего много органического вещества) из прибрежной зоны Северной Каролины [234]. На глубине до 40 см сульфаты были полностью восстановлены до сульфидов, в более глубоких частях керна происходила генерация метана (частичное совпадение зоны с сульфатами и зоны с метаном объясняется вертикаль-



г' и с. 12.4. Профили нитрата, марганца и железа в поровых водах донного осадка восточной части экваториальной Атлантики (по Фролиху и др. [117]).



Р и с. 12.5. Профили растворенных веществ в поровых водах донного осадка эстуария Северной Каролины (по Мартвнсу и Гольдхабру [234]).

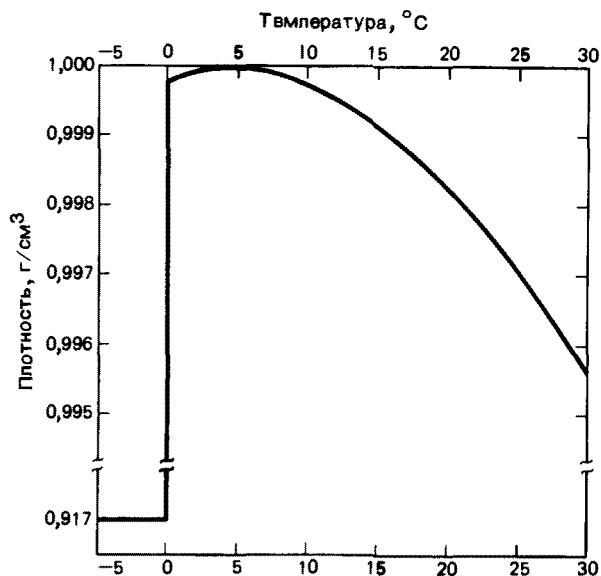
ным переносом метана). Высокие концентрации аммиака и фосфата иллюстрируют высвобождение неорганических питательных веществ, которое сопровождается разложением органического вещества. Профили свидетельствуют, что питательные элементы диффундируют вверх, в придонный слой воды.

Хотя восстанавливающим агентом в природных водах обычно является органическое вещество, снижение p_e может быть вызвано также окислением минералов, содержащих закисное Fe или восстановленные формы серы. Растворы, вытекающие из базальтов в океанских центрах спрединга, характеризуются высокими концентрациями растворенного железа и марганца, а иногда высокими концентрациями сульфидов. Предположительно эти растворы являются морской водой, p_e которой был снижен за счет реакции закисного железа в базальтах. На суше из воды некоторых источников, выходящих из ультраосновных пород (пород, состоящих главным образом из силикатов Mg и Fe), выделяются пузырьки газообразного водорода, что является результатом восстановления воды минералами закисного железа [10].

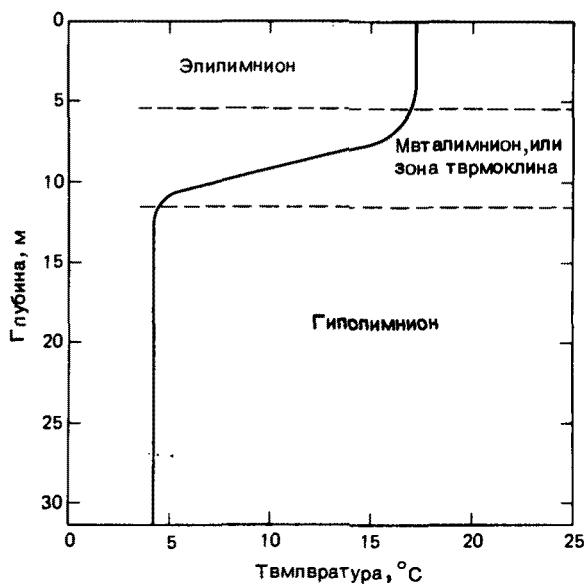
ОЗЕРА

Редокс-условия в озерах определяются балансом между распадом органического вещества и поступлением кислорода за счет циркуляции или вертикального перемешивания воды. Циркуляция в озерах является главным образом следствием неодинаковой плотности воды, обусловленной неодинаковой температурой. Зависимость плотности чистой воды от температуры показана на рис. 12.6. Отметим, что максимальная плотность наблюдается при 4°C, а не при 0°C. Типичное распределение температуры в летний период в озере, находящемся в зоне умеренного климата, показано на рис. 12.7 (озера тропической зоны рассматриваются ниже). Верхний слой, или *эпилимнион*, под воздействием солнечной радиации является теплым. Температура в пределах эпилимниона довольно постоянна, так как поверхностная зона подвержена волновому перемешиванию. Непосредственно под эпилимнионом расположен *металимнион*, или *зона термоклина* — область, в которой температура быстро уменьшается с глубиной. Ниже металимниона находится *гиполимнион* — масса одинаково холодной воды. В реальных озерах эта картина может быть осложнена наличием двух и более металимнионов, а очень мелкие озера и пруды состоят только из одного эпилимниона. Ситуация, показанная на рис. 12.7, соответствует устойчивой стратификации. В том случае, когда теплая вода малой плотности лежит над холодной водой высокой плотности, смешение и обмен растворенными веществами между эпилимнионом и гиполимнионом затруднены.

В конце лета температура эпилимниона начинает снижаться. Когда она достигает величины, близкой к температуре гиполимниона (около 4°C в глубоких озерах климатического пояса с холодной зимой), контраст плотности между эпилимнионом и гиполимнионом исчезает. Штормы или даже обычные ветры вызывают полное смешение эпилимниона и гиполимниона (это событие называют *осенним водообменом*). Если температура поверхностной воды ста-



Р и с. 12.6. Зависимость плотности чистой воды от температуры при давлении 1 атм.



Р и с. 12.7. Типичное распределение температуры в летний сезон в озере, находящемся в поясе умеренного климата.

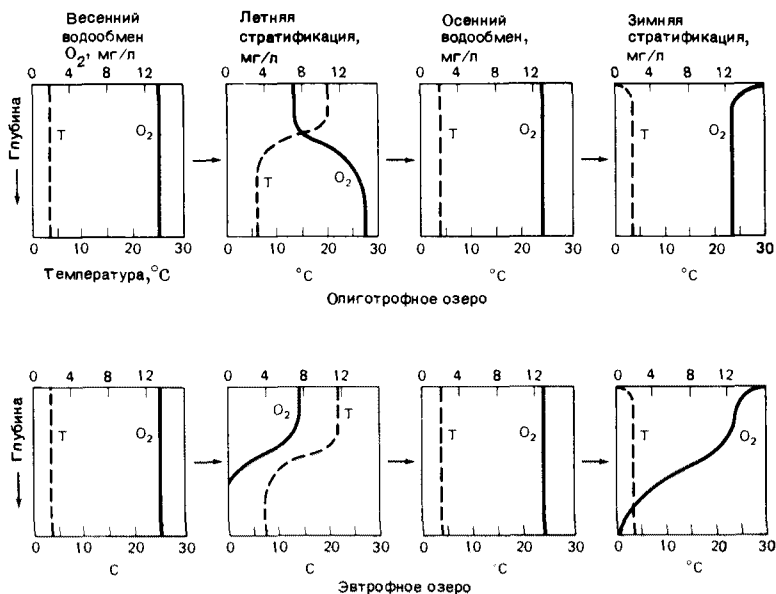
Т а б л и ц а 12.1. Концентрация растворенного кислорода в воде, равновесной с воздухом, при общем давлении 1 атм [326]

Температура, °C	Кислород, мг/л	Температура, °C	Кислород, мг/л
0	14,16	18	9,18
1	13,77	19	9,01
2	13,40	20	8,84
3	13,05	21	8,68
4	12,70	22	8,53
5	12,37	23	8,38
6	12,06	24	8,25
7	11,76	25	8,11
8	11,47	26	7,99
9	11,19	27	7,86
10	10,92	28	7,75
11	10,67	29	7,64
12	10,43	30	7,53
13	10,20	31	7,42
14	9,98	32	7,32
15	9,76	33	7,22
16	9,56	34	7,13
17	9,37	35	7,04

нет еще более низкой, то может снова возникнуть устойчивая стратификация, при которой вода (и лед) с температурой около 0°C лежит поверх более плотной воды с температурой 4°C. Эта стратификация нарушается при *весеннем водообмене*, когда поверхностные слои снова прогреваются до 4°C.

Во время водообмена содержание растворенного кислорода во всем озере в основном определяется равновесием с кислородом атмосферы (табл. 12.1). Когда в озере возникает стратификация, содержание кислорода в воде гипolimниона устойчиво снижается вследствие разложения органического вещества, выпадающего из эпилимниона. Станет ли гипolimнион анаэробным, зависит от суммарного количества органического вещества, поступающего в него в период стратификации. Количество органического вещества, продуцируемого в эпилимнионе, контролируется главным образом наличием неорганических питательных веществ, особенно фосфатов

Олиготрофное озеро — это озеро, в котором поступление питательных веществ незначительно, поэтому продуктивность фотосинтеза мала и вода содержит кислород на всех глубинах. В *эвтрофном* озере, напротив, поступление питательных веществ высокое, а это ведет к высокой продуктивности



Р и с. 12.8. Идеализированное распределение температуры и растворенного кислорода в олиготрофном и эвтрофном озерах. Увеличение концентрации O_2 с глубиной в олиготрофном озере летом обусловлено более высокой растворимостью O_2 при более низких температурах (по Ввцелю [338]).

фотосинтеза и анаэробным условиям гипolimниона (рис. 12.8). В олиготрофном озере величины ре гипolimниона сохраняются высокими, а в эвтрофном они снижаются с глубиной и во времени, начиная с момента установления стратификации. При водообмене в эвтрофном озере сероводород и другие токсичные соединения могут перемешиваться в эпилимнионе и вызывать гибель живущих там рыб (заморы).

Загрязнения могут влиять на баланс кислорода в озерах в результате попадания в воду реакционноспособного органического материала, питательных веществ (фосфата и нитрата) или других химических веществ (например, тяжелых металлов и стойких органических соединений), взаимодействующих с биологическими системами озера. Определение органических загрязнений в сточных водах обычно производят, измеряя *биологическое потребление кислорода* (БПК) и *химическое потребление кислорода* (ХПК). БПК определяется разбавлением пробы водой, содержащей растворенный кислород, выдерживанием ее в темноте при 20°C в течение 5 сут и измерением количества израсходованного кислорода. БПК показывает, сколько кислорода расходуется на прямое его потребление конкретным источником загрязнения. ХПК определяется по количеству сильного окислителя (бихромата калия), израсходованного на окисление органических веществ воды. Оно является приближенной мерой суммарной

концентрации органических веществ в воде, включающих как активные, так и биологически устойчивые соединения. ХПК — показатель более воспроизводимый и более удобный, чем БПК, но БПК предсказывает потребление кислорода в данной обстановке, по-видимому, лучше.

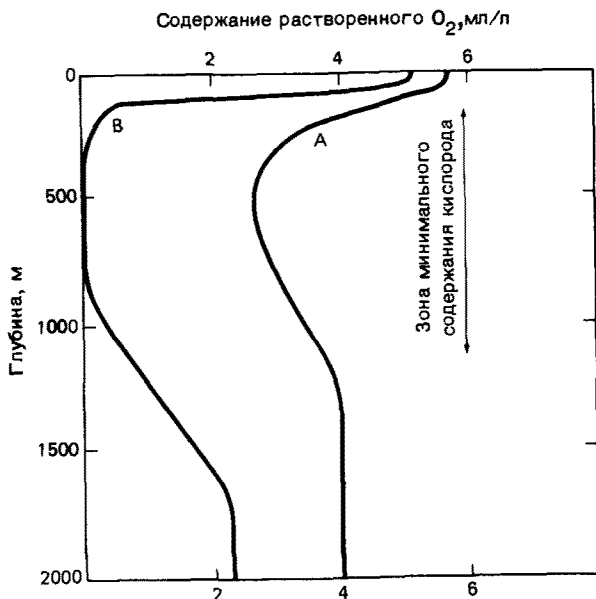
Традиционные способы обработки сточных вод снижают БПК и ХПК до значительных уровней, но они относительно неэффективны при удалении фосфата и соединений азота. Заметная часть этих питательных веществ в поверхностных водах вносится за счет сельскохозяйственных удобрений. Таким образом, наиболее важный путь, по которому загрязнения влияют на озера, состоит в увеличении снабжения эпилимниона питательными веществами, особенно фосфатом. Содержание фосфата в сточных водах значительно снизилось, когда в конце 1960-х годов были уменьшены их концентрации в коммерческих deterгентах и улучшены методы удаления фосфатов из сточных вод.

Когда олиготрофное озеро в результате загрязнения становится эвтрофным, этот процесс трудно сделать обратимым. Можно думать, что в эвтрофном озере неразложившееся органическое вещество будет отлагаться вместе с осадками и таким образом выводить фосфор из озерной воды. Хотя это и происходит, эффект этот подавляется вследствие восстановления соединений Fe (III). Окислы железа сильно адсорбируют фосфаты, а, когда они восстанавливаются до Fe^{2+} , FeS_2 или $FeCO_3$, большие количества фосфатов высвобождаются в раствор [345]. Таким образом, когда озеро впервые становится эвтрофным, фосфаты переходят из осадка в гипolimнион, а во время водообмена дополнительные количества фосфатов поступают в эпилимнион. Избыточное поступление фосфатов приводит к усугублению проблемы эвтрофикации.

Циркуляция в тропических озерах менее выражена, чем в озерах, где она контролируется сезонными колебаниями температуры. Во многих тропических озерах разница ночных и дневных температур достаточна для того, чтобы вызывать частые процессы перемешивания и тем самым препятствовать стратификации. Термальная стратификация может осуществляться в необычно холодные периоды, когда формируется масса холодной воды, а над ней устанавливается постоянный эпилимнион. Существует и химическая стратификация. Она встречается там, где вода с более высокой соленостью, образовавшаяся в засушливый период или за счет растворения солей на дне озера, находится под менее соленой поверхностной водой. Такая химическая стратификация может сохраняться многие годы.

ОКЕАН

Океан отличается от озер не только размерами. "Водообмен" в нем является непрерывным, так как холодная поверхностная вода погружается на глубину у полюсов, проходит через глубинную зону и возвращается на поверхность (гл. 10). Распределение питательных веществ (и, следовательно, фотосинтез) в океане контролируется почти полностью регенерацией этих веществ в водной толще и их перераспределением в ходе циркуляции воды, тогда как в озерах

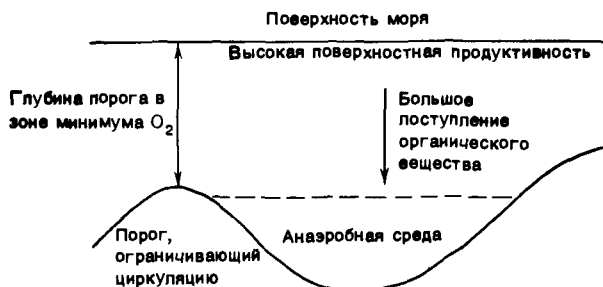


Р и с. 12.9. Схематическое распределение O_2 с глубиной в океане. Кривая А — район средней поверхностной продуктивности, кривая В — район очень высокой поверхностной продуктивности.

оно больше контролируется поступлением питательных веществ с водным стоком, чем процессами в самом озере (хотя имеются и исключения из этого правила).

Типичные профили растворенного кислорода в океане показаны на рис. 12.9. Поверхностная зона в результате фотосинтеза и обмена с атмосферой содержит много кислорода. Ниже этой зоны расположена *зона минимального содержания кислорода*. Это глубинный интервал, где значительная часть органического вещества, опускающаяся из поверхностной зоны, подвергается разложению. В большей части океана разлагающегося органического вещества недостаточно для потребления всего кислорода в зоне минимума, поэтому в целом воды остаются аэробными. Лишь в районах исключительно высокой продуктивности (где восходящие течения возвращают питательные вещества на поверхность) зона минимума может стать анаэробной. Глубинная вода ниже зоны минимального содержания кислорода обычно хорошо аэрирована. Основная часть легко разлагающегося органического вещества поверхностной зоны успевает исчезнуть до того, как достигает глубинной зоны, а кислород последней постоянно пополняется за счет воды, опускающейся у полюсов.

Анаэробные бассейны в океане образуются в тех местах, где имеются препятствия для циркуляции глубинной воды, а поверхностная продуктивность

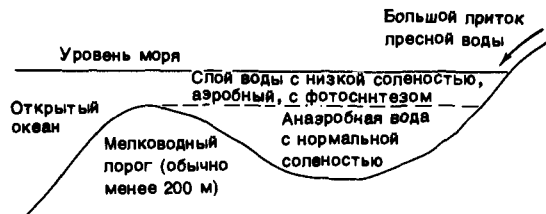


Р и с. 12.10. Схематическая иллюстрация условий, необходимых для появления анаэробного бассейна в океане.

высока (например, бассейн Кариакто вблизи Венесуэлы). Такие бассейны всегда имеют подводные пороги на уровне зоны минимального содержания кислорода (рис. 12.10). В более глубоких слоях снабжение легко разлагающимся органическим веществом настолько замедленно, что даже закрытые бассейны с малой кажущейся циркуляцией остаются аэробными. Анаэробные условия могут возникнуть также в бассейнах типа Черного моря или в фьордах Северной Европы и Северной Америки в местах, где слой относительно пресной (с низкой соленостью) воды отделяет массу морской воды с нормальной соленостью от контакта с атмосферой и открытым океаном (рис. 12.11).

Осадки анаэробных бассейнов обычно черные и обогащены органическим веществом и сульфидами железа. Для них характерна годичная слоистость, обусловленная сезонным варьированием поступления терригенного материала с суши или продуцирования кальцитовых скелетов планктона. Тонкая слоистость осадков сохраняется, так как роющиеся и зарывающиеся в илы организмы, которые, как правило, взрыхляют и взмучивают донные морские осадки, не могут жить в средах, где придонные воды анаэробные.

Хотя анаэробные условия в собственно морской воде редки, они обычны для поровых вод прибрежных морских осадков. После образования осадка со-



Р и с. 12.11. Схематическая иллюстрация анаэробного бассейна типа фьорда. Органическое вещество, продуцируемое в поверхностной зоне с низкой соленостью, осаждается в глубокой зоне и распадается.

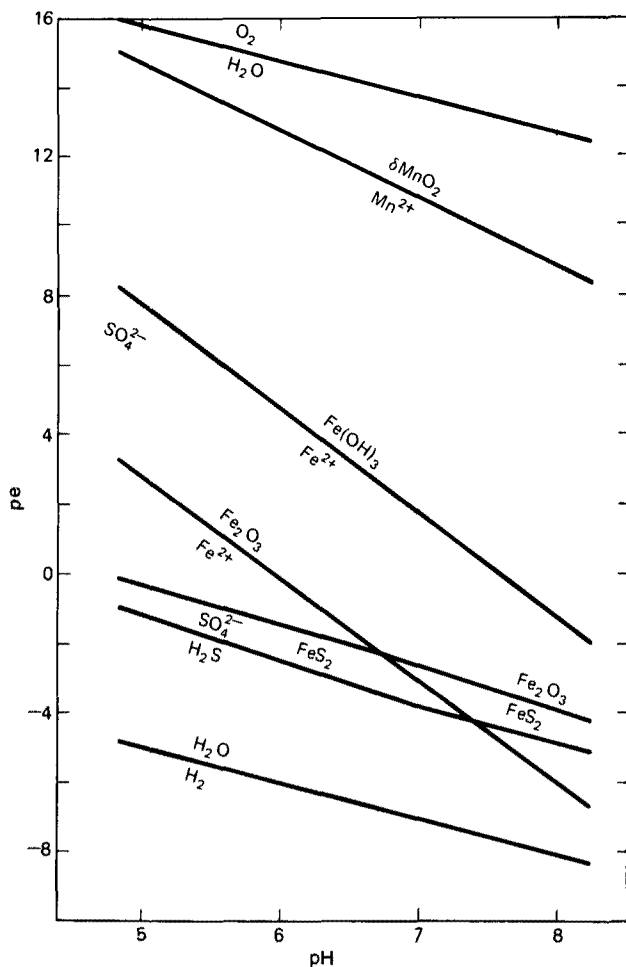
державшееся в нем органическое вещество разлагается, потребляя кислород, а затем сульфаты поровой воды. Механизм, контролирующий редокс-условия в поровых водах, сложен [22]. Он зависит главным образом от количества органического вещества, погребенного в осадке, и от скорости седиментации. Последняя особенно важна, так как определяет время, в течение которого органическое вещество может подвергаться разложению в воде, содержащей кислород, вблизи границы осадок — вода или в самом осадке. В общем случае поровые воды прибрежных осадков являются анаэробными, так как скорость седиментации последних высока, а в относительно мелких водах органическое вещество не успевает разложиться в водной толще из-за недостатка времени. Прибрежные терригенные осадки под нижней границей волн обычно имеют черный, зеленый или серый цвет и содержат пирит. С удалением от континентов (возрастание глубины, снижение скорости седиментации) осадки вблизи границы осадок — вода являются окисленными, а глубже переходят в восстановленные [230]. В направлении к центрам океанских бассейнов, вдали от континентов, поровые воды всей толщи осадков, по-видимому, характеризуются окислительными условиями.

ПОДЗЕМНЫЕ ВОДЫ

Редокс-уровни подземных вод определяются в основном относительными скоростями поступления кислорода за счет его циркуляции и потребления при бактериальном разложении органического вещества (а иногда при окислении сульфидов или силикатов и карбонатов железа). В природных системах наиболее важными переменными являются:

1. Содержание кислорода в инфильтрационных водах. Последние поступают в водоносный горизонт по трещинам обнаженных пород или через почвы, богатые органическим веществом. В первом случае инфильтрационная вода обогащена кислородом и характеризуется значительной редокс-буферной емкостью и высокими значениями p_e , во втором — она может быть анаэробной при поступлении в водоносный горизонт; едва ли ей свойственны значительная редокс-буферная емкость и высокие значения p_e .

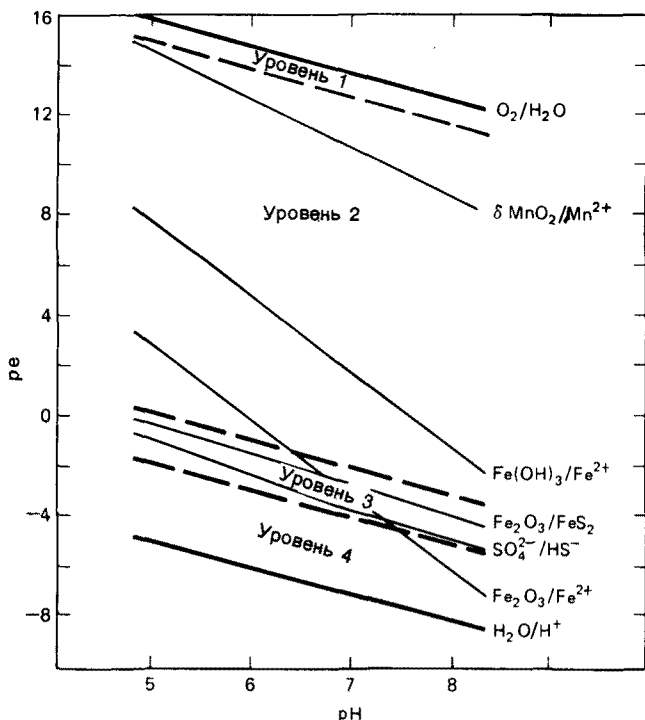
2. Распределение и реакционная способность органического вещества и других потенциальных восстановителей в водоносном горизонте. Водоносные горизонты очень неоднородны в отношении количества присутствующего в них органического вещества и, что особенно важно, его реакционной способности. Органическое вещество осадочных пород обычно является устойчивым, т.е. трудно поддающимся утилизации бактериями. Оно устойчиво потому, что, во-первых, легче усваиваемые компоненты уже использованы и, во-вторых, повышенные температуры и давления переводят первичные органические соединения в формы, которые бактериями используются с трудом. На определенном этапе своей истории большинство осадочных пород (и, следовательно, водоносных горизонтов) были погребены под толщей более молодых пород и подверглись в той или иной степени воздействию повышенных температур и давлений. Например, уголь (органическое вещество), казалось бы, должен восста-



Р и с. 12.12. Некоторые возможные системы, создающие редокс-буферность подземных вод. Границы твердое вещество/раствор проведены для активности растворенного вещества, равной 10^{-6} .

навливать сульфаты подземных вод угольного пласта, однако эти воды часто имеют высокие содержания сульфатов и иногда в них нет и следов растворенного сульфида. Сульфатредуцирующие бактерии неспособны использовать органические соединения, обычные для угля, поэтому восстановление сульфатов в водах угольных пластов обычно протекает медленно.

3. Распределение веществ способно создать редокс-буферность водоносного горизонта. В подземных водах массы веществ, способных потенциально



Р и с. 12.13. Положение редокс-уровней, рассмотренных в тексте.

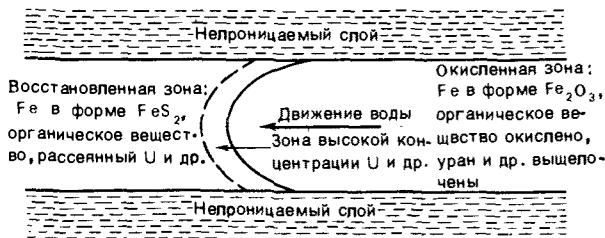
создать редокс-буферность, например MnO_2 , $Fe(OH)_3$, Fe_2O_3 , на единицу объема подземной воды часто велики, а реакции, имеющие тенденцию снижать pe , являются обычно медленными. Поэтому редокс-уровни подземных вод часто соответствуют величинам pe , задаваемым редокс-парами Mn^{2+}/MnO_2 , $Fe^{2+}/Fe(OH)_3$ или Fe^{2+}/Fe_2O_3 (рис. 12.12).

4. Скорость циркуляции подземных вод. В связи с тем, что бактериальные реакции, имеющие тенденции снижать pe , протекают медленно, величина pe данной воды очень сильно зависит от времени пребывания последней в водоносном горизонте. Время пребывания в свою очередь определяется скоростью воды и "протяженностью" водоносного горизонта от области питания до области разгрузки. В общем случае чем больше время пребывания, тем ниже конечное значение pe .

Трудно сделать какие-либо выводы о редокс-условиях подземных вод, так как все перечисленные выше факторы в разных местах различны. Если подземная вода содержит свободный кислород (уровень 1 на рис. 12.13), то либо время ее пребывания в водоносном горизонте было кратким, либо водоносный горизонт не содержал используемого при метаболизме органического вещества. Отсутствие органического вещества может быть унаследовано от времени, ког-

да отлагались породы, слагающие водоносный горизонт, или же оно — результат удаления имевшегося в самом начале органического вещества длительно фильтрующимися подземными водами, содержащими кислород. Аэробные бактерии могут использовать более широкий спектр органических соединений, чем сульфатредуцирующие. Большинство подземных вод, по-видимому, относятся к уровню 2 на рис. 12.13. Вода не содержит свободного кислорода, но в ней не наблюдается и заметной сульфатредукции. Этот редокс-уровень не является препятствием при использовании вод для бытового водоснабжения, хотя высокие (1 млн^{-1} и больше) концентрации растворенного железа или марганца создают иногда проблему. Подземные воды уровня 3 (забуференные сульфатредукцией) обычны там, где время пребывания велико или где присутствует много реакционноспособного органического вещества. Высокие концентрации сульфидов делают эти воды непригодными для целей бытового водоснабжения. Хотя воды уровня 4, располагающегося ниже границы сульфат/сульфид, обычны для современных илов, они относительно редки в водоносных горизонтах, которые обычно слагаются древними породами. Органическое вещество древних пород (за исключением нефти) используется бактериями настолько медленно, что требуются многие тысячелетия, чтобы были восстановлены все сульфаты и величины не достигли очень низких значений.

Инфильтрационные фронтальные месторождения урана. Некоторые рудные месторождения, особенно инфильтрационные месторождения урана с перемешивающим фронтом, являются следствием редокс-реакций в подземных водах. Если кислородсодержащая вода начинает двигаться по водоносному горизонту, в котором первоначально существовали восстановительные процессы, то между окислительной и восстановительной обстановками может образоваться редокс-фронт (рис. 12.14). Этот фронт будет перемещаться в направлении движения воды, но со значительно меньшей скоростью, чем вода. Скорость движения фронта определяется способностью водоносного горизонта (особенно содержащимся в нем органическим веществом) потреблять кислород. Если типичный водоносный горизонт в осадочных породах содержал 1% реакционноспособного органического углерода, а подземная вода — 10 мг/л растворенного O_2 , то, согласно расчету, фронт должен мигрировать в 13 000



Р и с. 12.14. Идеализированное сечение через инфильтрационное фронтальное месторождение урана в водоносном горизонте, слагаемом песчаниками.

раз медленнее, чем вода. Уран (гл. 13) и некоторые другие элементы (особенно селен, мышьяк и молибден) нерастворимы в восстановительных условиях и растворимы в окислительных. При продвижении фронта окисления любые из этих элементов, присутствующие в водоносном горизонте, растворяются. Движущиеся подземные воды переносят их через фронт в восстановительную среду, где они сразу же снова осаждаются. Таким образом уран, содержащийся во всем водоносном горизонте до прохождения фронта или перенесенный из других частей системы подземных вод, концентрируется в непосредственной близости к фронту, что создает возможность экономически выгодной его добычи.

ВЫВОДЫ

1. Редокс-условия в природных водах обычно определяются балансом между поступлением кислорода из атмосферы и его потреблением при микробиологическом разложении органического вещества.

2. После потребления всего свободного кислорода значение p_e прогрессивно снижается в результате биологических реакций, среди которых наиболее важными являются реакции восстановления сульфатов и ферментации.

3. В озерах и океане продуцирование органического вещества (и, таким образом, последующее потребление кислорода) контролируется главным образом наличием неорганических питательных веществ — фосфата и нитрата.

4. Изменения p_e оказывают большое влияние на растворимость и, следовательно, подвижность многих металлов.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Berner R.A., 1971. Principles of Chemical Sedimentology. McGraw-Hill, New York, Chap. 7.

Breck W.G., 1974. Redox levels in the sea. In The Sea, Vol. 5, ed E.D. Goldberg. Wiley-Interscience, New York, pp. 153–179.

Stumm W., 1978. What is the p_e of the sea? *Thalassia Jugosl.* 14, pp. 197–208.

Stumm W. and P. Baccini, 1978. Man-made chemical perturbation of lakes. In Lakes — Chemistry, Geology, Physics, ed. A. Lerman, Springer-Verlag, New York, pp. 91–126.

Stumm W. and J.J. Morgan, 1981. Aquatic Chemistry, 2nd ed. Wiley-Interscience, New York, Chap. 7, 8 and 9.

Wetzel R.G., 1975. Limnology. Saunders, Philadelphia, Chap. 7, 8 and 10 to 13.

Микроэлементы

Рассеянные элементы, или микроэлементы, — это элементы, которые обычно присутствуют в водах в количествах, не превышающих 1 мг/л. В принципе такое определение охватывает, за исключением дюжины элементов, всю периодическую систему, но в этой главе рассматриваются главным образом металлы и металлоиды (такие, как мышьяк и селен), имеющие большое геохимическое или экономическое значение. Здесь сделана попытка ответить на вопрос: почему данный элемент имеет именно ту концентрацию, которая наблюдается в данной воде? Если мы получим на него ответ, то будем в состоянии предсказать последствия такой деятельности человека, как захоронение промышленных стоков или разработка полезных ископаемых. Многие элементы, например селен и молибден, в небольших количествах необходимы для биологических систем. Понимание обстоятельств, которые делают эти элементы недоступными, иногда является такой же важной проблемой, как и изучение случаев их токсичных концентраций. Некоторые рудные месторождения (например, урановые, рассматриваемые в гл. 12) образуются в условиях, когда элемент, находящийся в растворе в виде следов, экстрагируется из последнего в пределах ограниченного участка. Чтобы разобраться в таких месторождениях, а следовательно, и искать их, необходимо знать факторы, контролирующие растворение, перенос и осаждение конкретных элементов.

ИСТОЧНИКИ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

Рассеянные элементы генетически могут быть связаны с выветриванием пород или же, в больших масштабах, могут попадать в атмосферу и гидросферу в результате деятельности человека. Средние концентрации ряда рассеянных элементов в породах и водах приведены в табл. 13.1. Для некоторых элементов надежных аналитических данных немного, поэтому приведенные числа должны рассматриваться только как качественные показатели.

Будет ли данный рассеянный элемент переходить в раствор в ходе выветривания, зависит от минерала, с которым связан элемент, и от интенсивности химического выветривания [148, 212]. Многие рассеянные элементы полевых шпатов или обычных железомagneзиальных минералов замешаются нелегко. Одни из них находятся в химически стойких аксессуарных минералах, подобных циркону, апатиту или монациту, другие входят в состав сульфидов, которые быстро выветриваются только в водах, содержащих кислород. Устойчивые минералы при выветривании обычно не изменяются, за исключением случаев, ког-

да выветривание протекает исключительно интенсивно (образование гиббсита), а их изменения в таких случаях не ведут к формированию высоких концентраций элементов в водах (когда выветривание интенсивно, процессы разбавления препятствуют концентрированию элементов). В местах, где высокие концентрации имеют многие элементы (следовательно, во многих рудных месторождениях), металлы находятся в виде сульфидных минералов (например, сульфиды меди, цинка, молибдена, серебра, ртути, свинца), последние же часто содержат селен, мышьяк, кадмий. В связи с тем, что сульфиды выветриваются быстро, такие рудные месторождения могут давать начало локальному обогащению вод растворенными микроэлементами. Одним из аспектов *геохимических поисков* является использование микроэлементов природных вод для обнаружения рудных месторождений.

Человек вводит микроэлементы в гидросферу разными путями. При сжигании ископаемого топлива и плавления руд металлы попадают в атмосферу, откуда приносятся дождями в поверхностные воды. С бытовыми и промышленными стоками металлы поступают непосредственно в гидросферу. Разработка рудных месторождений может сопровождаться высвобождением металлов, так как первоначально непроницаемые породы дробятся и взаимодействуют при этом с водой, а сульфидсодержащие породы, вступающие в контакт с кислородом, быстро изменяются и растворяются. Подземное захоронение токсичных отходов, в том числе радиоактивных, потенциально способствует поступлению многих веществ в подземные воды, а с последними и в поверхностные воды. Поступление микроэлементов во многие реки и озера в результате деятельности человека во много раз превышает их поступление за счет природных процессов [311, 256]; даже для океанов загрязняющая деятельность человека значительна [119].

Высокие концентрации микроэлементов независимо от их источника обычно не могут переноситься в водных системах в виде металлов. Цель этой главы — рассмотрение некоторых процессов, регулирующих концентрации рассеянных элементов в природных водах.

ХИМИЧЕСКИЕ ФОРМЫ ЭЛЕМЕНТОВ

Для любых расчетов, включающих химические равновесия, адсорбцию или оценку токсичности, необходимо знать, в какой химической форме элемент находится в растворе. Например, в гл. 5 обсуждалась растворимость гиббсита в зависимости от формы алюминия — Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (рис. 13.1). Если бы мы приняли, что весь растворенный алюминий находится в форме Al^{3+} , то мы, вероятно, сделали бы вывод, что большинство щелочных растворов резко пересыщены по отношению к гиббситу, и тем самым проявили бы неглубокое понимание процессов, регулирующих концентрации растворенного алюминия.

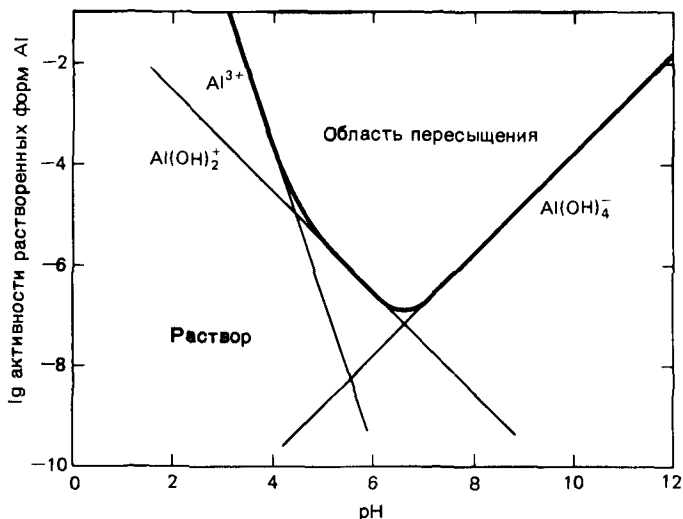
Растворенный уран представляет собой более сложный пример [174, 215]. Если мы рассматриваем простую систему $\text{U} - \text{O} - \text{H}_2\text{O}$, то получаем при различных значениях p_e и pH преобладающие формы, показанные на рис. 13.2. При добавлении к системе CO_2 становятся устойчивыми различные карбонатные

Т а б л и ц а 13.1. Типичные концентрации некоторых элементов в горных породах (мг/кг (млн⁻¹)), реках и океанах (мкг/кг (млрд⁻¹)) [328, 235 и др.]

	Гранит	Базальт	Сланцы	Песчани- ки	Извест- няки	Реки	Океаны
Литий	30	17	66	15	5	10	170
Бериллий	3	1	3				0,006
Бор	10	5	100	35	20	20	4450
Фтор	800	400	740	270	330	100	1300
Алюминий	Много	Много	Много	Много	4200	50	1
Силиций	10	30	13	1	1	0,004	
Титан	Много	Много	Много	Много	400	10	0,0004
Ванадий	50	250	130	20	20	1	2
Хром	10	170	90	35	11	1	0,2
Марганец	450	1500	850	50	1100	8	0,2
Железо	Много	Много	Много	Много	Много	40	2
Кобальт	4	48	19	0,3	0,1	0,2	0,05
Никель	10	130	68	2	20	2	0,5
Медь	20	87	45	2	4	7	0,5
Цинк	50	105	95	16	20	30	2
Галлий	17	17	19	12	4	0,1	0,03
Германий	1	1	2	1	0,2		0,06
Мышьяк	2	2	13	1	1	2	3
Селен	0,05	0,05	0,6	0,05	0,9	0,2	0,1
Бром	4	4	4	1	6	20	67300
Рубидий	150	130	140	60	3	1	120
Стронций	250	465	300	20	600	60	8100
Иттрий	40	25	35	10	4	0,07	0,001
Церий	150	140	160	220	20		0,03
Молибден	1	1,5	2,6	0,2	0,4	0,5	10
Серебро	0,04	0,1	0,97			0,3	0,04
Кадмий	0,13	0,2	0,3		0,03		0,05
Сурьма	0,2	0,1	1	0,4	0,3	1	0,3

Продолжение таблицы 13.1.

Иод	0,5	0,5	2	1	1	7	64
Цезий	3	1	6	6	6	0,03	0,3
Барий	600	330	580	10	10	50	10
Редкие земли	0,5-70	1-80	1-80	0,05-8	0,05-8	0,001-0,1	0,001
Вольфрам	1,7	0,7	1,8	1,6	0,6	0,03	<0,001
Золото	0,002	0,002	0,005	0,006	0,006	0,002	0,004
Ртуть	0,03	0,01	0,4	0,03	0,04	0,07	0,03
Таллий	1,5	0,2	1,4	0,8			<0,01
Свинец	17	6	20	7	9	1	0,03
Торий	14	2,7	12	5,5	2	0,1	<0,0005
Уран	3	1	4	2	2	0,1	3,3

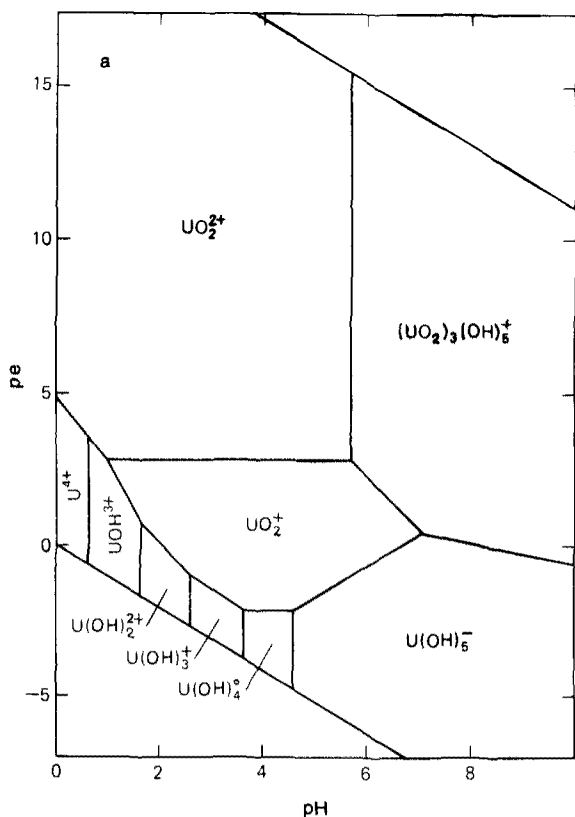


Р и с. 13.1. Активности растворенных форм Al в равновесии с гиббситом при 25°C (из гл. 5). Жирная линия соответствует сумме отдельных активностей.

формы (рис. 13.3). В обычной подземной или поверхностной воде могут иметь большое значение фосфатные, фторидные и сульфатные комплексы урана (рис. 13.4).

Присутствие карбонатных и фосфатных комплексов приводит к значительному увеличению суммарной концентрации растворенного урана (в равновесии с минералами урана) по сравнению с бескарбонатной и бесфосфатной водами. Чтобы рассчитать концентрацию растворенного металла в равновесии с твердой фазой, необходимо знать концентрации всех потенциально комплексующихся агентов и константы устойчивости различных возможных комплексов (гл. 2).

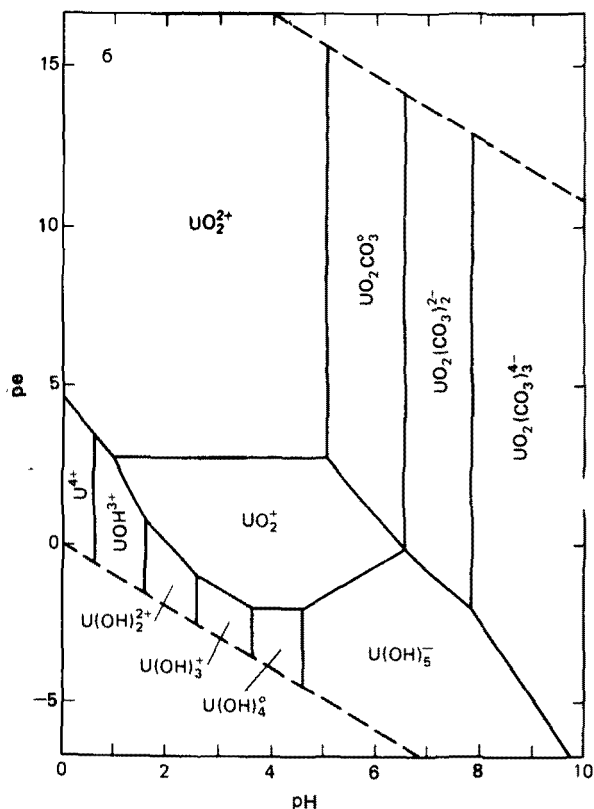
Органическое вещество и образование комплексов. Вычислить эффект комплексообразования для таких простых неорганических лигандов, как OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , карбонатные и фосфатные формы (гл. 14), в принципе не составляет собой трудности, хотя устойчивости многих комплексов известны недостаточно хорошо. Значительно сложнее оценка образования комплексов с органическими лигандами. Растворенное органическое вещество природных вод включает широкий круг соединений, многие из которых еще недостаточно хорошо охарактеризованы. Поэтому им трудно присвоить константу устойчивости, которая имела бы общую применимость. Образование комплексов с органическим веществом более важно для пресных вод, чем для океанов. В реках растворенное органическое вещество находится обычно в более высоких концентрациях, чем в океанах, и фактически может "флокулировать" при поступлении речных вод в океан [303]. Кроме того, неорганические лиганды, конкурирующие с органическими при формировании комплексов, в морской воде находятся в значительно более высокой концентрации, чем в реч-



Р и с. 13.2. Распределение растворенных форм урана в системе $U-O-H_2O$ при $25^\circ C$ (по Лангмюру [215]).

ной. В слабуминерализованной речной воде, богатой органическим веществом, растворенное железо, по-видимому, находится преимущественно в форме органических комплексов [13, 303]. Кром и Шолкович [211] показали, что преобладающая часть железа, растворенного в поровых водах анаэробных морских осадков, представлена органическими комплексами. Согласно Гизи и др. [133], в некоторых водоемах штата Мэн медь, свинец и железо (но не кадмий) находятся главным образом в форме органических комплексов.

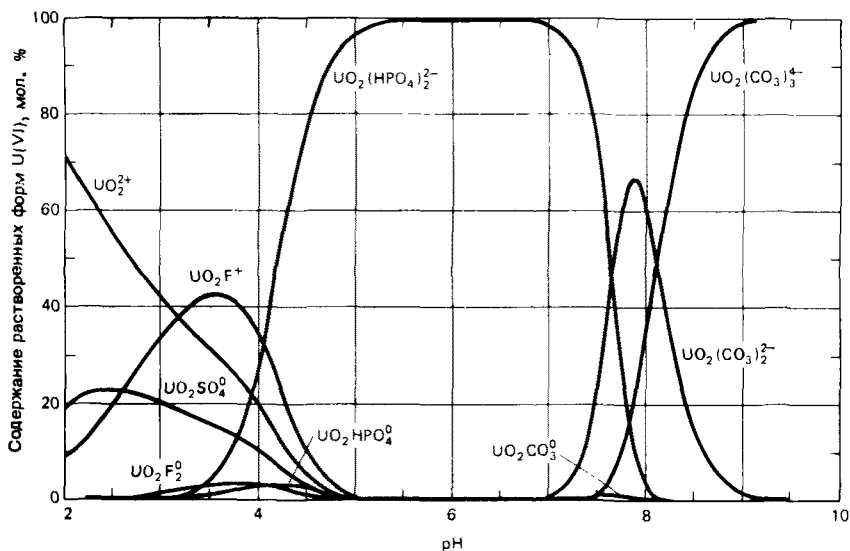
Наиболее часто определяемыми характеристиками органического вещества в водах являются растворенный органический углерод (РОУ) и суммарный органический углерод (СОУ). Различие между растворенным органическим веществом и органическими взвешьями довольно условно; материал, проходящий через фильтр размером 0,45 мкм, обычно относят к растворенным веществам, а остающийся — к взвешенным; размер 0,45 мкм не соответствует ни одному известному скачку в размерах частиц природного органического вещества. Величина СОУ в во-



Р и с. 13.3. Распределение растворенных форм урана в системе $U-O-H_2O-CO_2$ при $25^\circ C$ при условии, что $P_{CO_2} \approx 10^{-2}$ атм (по Лангмюру [215]).

де Миссисипи колеблется в пределах 6–33 мг/л, в воде реки Колумбия – 2–5 мг/л, а в некоторых реках, дренирующих болота штата Джорджия, она превышает 100 мг/л [283]. Воды становятся заметно окрашенными (желтыми или коричневыми) при CO_2 около 20 мг/л и выше [283].

Концентрации растворенного органического углерода в почвенных водах обычно много выше, чем в реках и озерах. Например, в почвах, формирующихся на вулканическом пепле в штате Вайоминг, по данным Антуилера и Дривера (неопубликованные материалы), РОУ варьировал в водах, извлеченных из почв отсасыванием, в пределах 70–300 мг углерода на литр. Концентрации железа в этих водах варьировали от 1 до 5 мг/л, а алюминия – от 0,5 до 7 мг/л. Органическое вещество играло большую роль в выветривании пепла как вследствие образования комплексов железа и алюминия, так и вследствие сохранения значения рН на относительно низком уровне (около 5).



Р и с. 13.4. Распределение комплексов уранила (уранил (UO_2^{2+}) — окисленная форма растворенного урана) в зависимости от pH для некоторых типичных концентраций лигандов в подземных водах. $P_{\text{CO}_2} = 10^{-2.5}$, $\Sigma F = 0,3 \text{ млн}^{-1}$, $\text{Cl} = 10 \text{ млн}^{-1}$, $\text{SO}_4 = 100 \text{ млн}^{-1}$, $\text{PO}_4 = 0,1 \text{ млн}^{-1}$, $\text{SiO}_2 = 30 \text{ млн}^{-1}$ (по Трипати [325]).

Рассолы нефтяных месторождений часто характеризуются очень высокими (превышающими 1000 мг углерода на литр) содержаниями POY , главный вклад в которые вносят небольшие алифатические анионы, ацетат и пропионат [344].

Термины *гуминовые кислоты* и *фульвокислоты* используются особенно часто в почвоведении при описании растворенных органических веществ почв и вод. Эти термины первоначально были введены на основе процедуры получения вытяжки из почв. При обработке почвы 0,3 н. NaOH гуминовые и фульвокислоты растворялись. Ту часть вещества, которая после подкисления вытяжки выпала в осадок, называли гуминовыми кислотами, а оставшуюся в растворе — фульвокислотами [81]. При изучении природных вод это различие часто игнорировалось, и термин "гуминовые кислоты" или "гуминовые вещества" стал использоваться для всех растворенных соединений с высокими молекулярными весами. Средний молекулярный вес гуминовых веществ в речной воде равен 1269 [283], а отдельных фракций, выделенных с помощью хроматографии, — 528–3095. Химически гуминовые кислоты представляют собой главным образом высокомолекулярные полимеры с большим числом карбоксильных и фенольных функциональных групп. Небольшие органические молекулы — оксалаты [137], формиаты и ацетаты (неопубликованные данные Антуилера и Дривера) — найдены в почвенных водах в концентрациях, превышающих 1 млн⁻¹. По-видимому, они быстро используются организмами, поэтому их концентра-

ции в реках и озерах очень низки. Это обобщение не относится к сточным водам, где могут присутствовать в больших количествах легкие органические молекулы, не разрушаемые бактериями, например хлорпроизводные углеводов.

Присутствие в растворе органических лигандов также вносит изменения в адсорбцию рассеянных металлов на окислах и поверхности силикатов (см. ниже). Если ион металла в растворе сильно закомплексован, его адсорбция может быть подавлена, но в некоторых системах она в действительности даже увеличивается за счет образования тройных металл-лиганд-поверхностных комплексов [77, 38]. В общем же образование органических комплексов играет большую роль в химическом поведении некоторых рассеянных элементов в водах, но это явление трудно оценить количественно из-за недостаточной изученности гуминовых веществ.

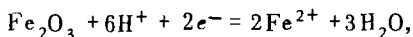
КОНТРОЛИРУЮЩАЯ РОЛЬ РАВНОВЕСНОЙ РАСТВОРИМОСТИ

Простейшим процессом, который может регулировать концентрацию рассеянного элемента в растворе, является равновесие с твердой фазой, содержащей этот элемент в качестве главного компонента. Например, Джонс и др. [193] показали, что концентрация растворенного алюминия в одной из рек Калифорнии полностью соответствует равновесию с каолинитом, а концентрация растворенного железа в том же образце — равновесию с аморфной $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ли и др. [226] нашли, что концентрация растворенного марганца в поровой воде морского осадка вначале увеличивалась с глубиной, так как происходило восстановление MnO_2 , а затем выравнивалась до величины, соответствующей растворимости родохрозита MnCO_3 . Эммерсон [102] и Эммерсон и Уидмер [103] показали, что произведение активностей ионов (ПАИ)

$$\text{ПАИ} = a_{\text{Fe}^{2+}}^3 \cdot a_{\text{PO}_4^{2-}}^2$$

в поровых водах анаэробных осадков из озера в Швейцарии было очень близким к произведению растворимости вивианита — $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (рис. 13.5), и, следовательно, главным фактором, контролирующим содержание железа и фосфора в воде, была растворимость вивианита. Эти воды были очень сильно пере-сыщены в отношении пирита FeS_2 и сидерита FeCO_3 ; растворимость этих минералов, по-видимому, не оказывала значительного влияния на состав поровой воды.

Когда элемент находится в твердой фазе в состоянии окисления, отличающегося от такового в растворе (например, $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Mn}^{2+} \rightleftharpoons \text{MnO}_2$, $\text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O}$), "произведение растворимости" должно включать ре или какую-либо другую редокс-пару. Например,

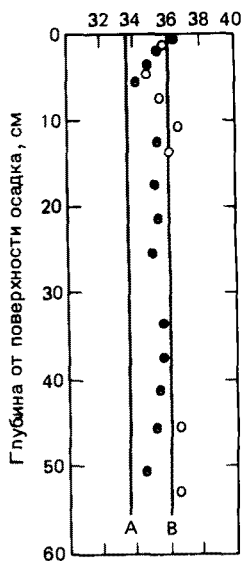


$$K_{\text{равн}} = \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}^2}{a_{\text{H}^+}^6 \cdot a_{e^-}^2}.$$

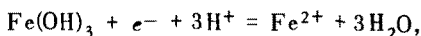
-lg произведения активности ионов

Р и с. 13.5. Произведение активностей ионов $a_{Fe^{2+}}^3 \cdot a_{PO_4^{3-}}^2$ в поровых водах

двух кернов (светлые и темные кружки) озера Грейфен (Швейцария) по сравнению с произведением растворимости вивинита (фосфата железа) (по Тессену [319] и Нриагу [255]; см. также работу Эмерсона [102]).



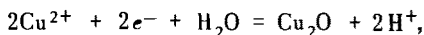
Чтобы определить, находится ли раствор в равновесии с Fe_2O_3 , необходимо знать p_e . В связи с тем, что значение p_e редко может быть определено точно (гл. 11), столь же редко можно проверить, находится ли такая система в равновесии. Хем [162] обошел эту проблему, предположив, что в умеренно восстановительных условиях, где еще не происходит восстановления сульфатов, величина p_e эффективно контролируется равновесием между аморфной гидроокисью $Fe(III)$ и растворенной формой $Fe(II)$:



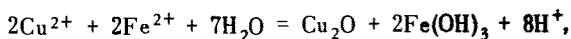
$$K_{равн} = \frac{a_{Fe^{2+}}}{a_{e^-} \cdot a_{H^+}^3},$$

$$a_{e^-} = K_{равн} \frac{a_{H^+}^3}{a_{Fe^{2+}}}.$$

Таким образом, любую редокс-реакцию можно записать с участием в качестве реагентов Fe^{2+} , $Fe(OH)_3$ и H^+ вместо электронов. Например, равновесие между Cu^{2+} и Cu_2O может быть записано так:



или, используя уравнение для железа,



$$K_{\text{равн}} = \frac{a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Cu}_2\text{O}}^2 \cdot a_{\text{Fe}^{2+}}^2}.$$

Если концентрация растворенной меди контролируется равновесием с Cu_2O (куприт), то произведение активностей

$$\frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{Cu}_2\text{O}}^2 \cdot a_{\text{Fe}^{2+}}^2}$$

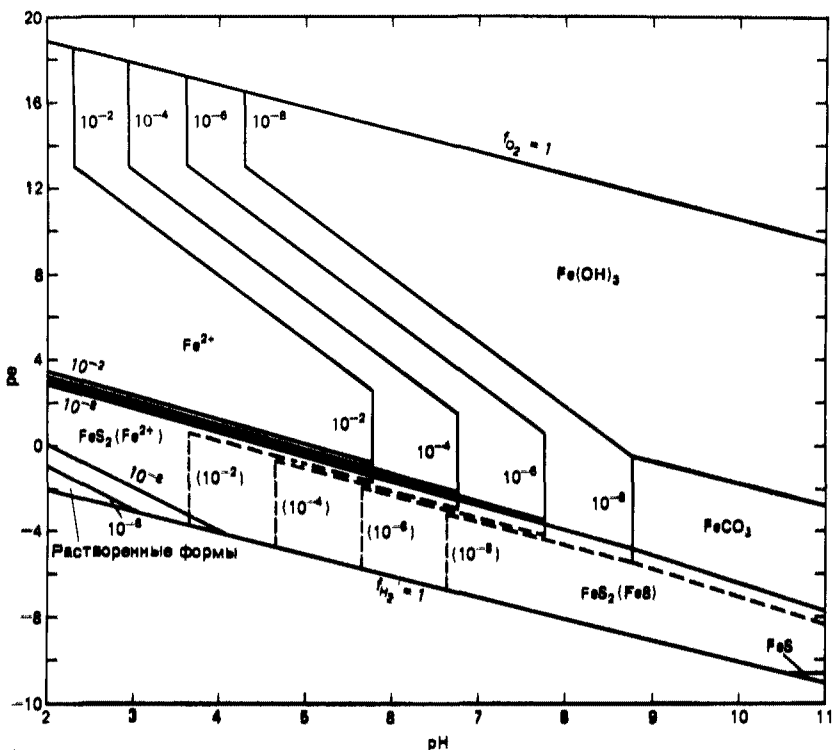
должно быть константой. Хем вывел аналогичные уравнения для пар Ag^+/Ag и $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}(\text{OH})_3$. Сейчас еще мало данных, чтобы проверить этот метод, хотя Хем и утверждал, что такие редокс-равновесия все же могут объяснить наблюдаемые концентрации всех трех металлов.

Равновесные растворимости определяют верхние пределы концентраций растворенных рассеянных металлов. Для воды необычно пересыщение по отношению к твердой фазе более чем на три порядка величины (когда наблюдаемая концентрация превышает равновесную более чем в 1000 раз). Хотя фактор, равный 1000, может показаться слишком высоким, осадки по своим растворимостям нередко сильно различаются в зависимости от совершенства или дефектности кристаллической решетки минералов, а ре часто определяется неточно, поэтому неопределенность в пределах фактора 1000 не так уж существенна для целей интерпретации (обратите внимание на расположение контуров растворенного железа на рис. 13.6). Кроме того, фактор, равный 1000, является крайностью; в большинстве систем осаждение происходит при значительно более низкой степени пересыщения. В тех случаях, когда наблюдаются большие кажущиеся пересыщения, например несколько млн⁻¹ железа в нейтральной воде, содержащей кислород или сульфид, это обычно означает, что формы нахождения элемента (здесь железа) установлены неверно. Железо может находиться в воде в форме комплексов (возможно, органических), поэтому, хотя суммарная концентрация железа является высокой, активность Fe^{2+} и/или Fe^{3+} может быть низкой, а вода — не особенно пересыщенной.

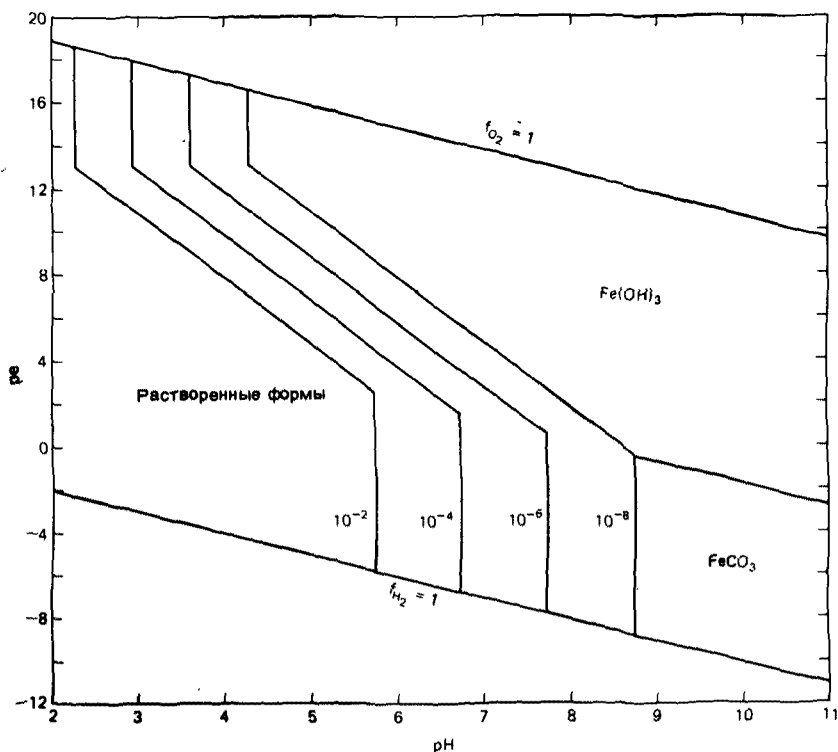
Равновесия растворимости определяют верхние пределы активностей растворенных веществ, но они обычно не определяют нижние пределы. Например, мы говорим, что растворимость MnCO_3 определила верхний предел концентрации марганца в данной воде, но MnCO_3 может быть эффективным при определении предела только тогда, когда MnCO_3 находится во взаимодействии с водой и растворяется достаточно быстро. MnCO_3 не относится к широко распространенным минералам, поэтому, вообще говоря, его растворение может не происходить, и он не будет иметь значения в качестве нижнего предела концентраций растворенного марганца.

Диаграммы $pe - pH$. Диаграммы $pe - pH$ и подобные им являются графическим способом изображения информации о равновесной растворимости. При их использовании для интерпретации процессов в природных водах предполагается, что равновесия растворимости являются важным контролирующим фактором. Рассмотрим два примера использования таких диаграмм. Диаграммы типа $Eh - pH$ для многих элементов, имеющих геохимическое значение, были представлены и обсуждены в работе Гаррелса и Крайста [122].

Растворимости некоторых минералов железа в зависимости от pe и pH показаны на рис. 13.6 и 13.7. В водах, содержащих кислород, следует ожидать низкие концентрации растворенного железа в нейтральных и щелочных



Р и с. 13.6. Контуры форм растворенного железа в зависимости от pe и pH . Предполагается, что $P_{CO_2} = 10^{-2}$ атм, $\Sigma S = 10^{-2}$ м. Сплошные линии в нижней части диаграммы проведены для пирита, пунктирные линии и окобки — для макинавита. В опытах (и, по-видимому, в природе) макинавит или его аморфный эквивалент обычно является первым сульфидом, выпадающим в осадок в почти нейтральной среде; при pH ниже 6,5 первым образующимся сульфидом является пирит, обычно в смеси с макинавитом (по Бэрнеру [17], Рикарду [287], Робертоу и др. [290]).



Р и с. 13.7. Контуры активности растворенного железа в зависимости от p_e и pH . $P_{CO_2} = 10^{-2}$ атм, растворенные формы серы отсутствуют.

условиях и высокие — в сильноокислой среде. В обычном диапазоне pH природных вод (5–9) можно ожидать увеличение концентрации железа в восстановительных условиях, пока редокс-уровень не достигнет уровня, за которым начинается восстановление сульфатов. Если в воде находится растворенная сера в разных формах, то в сильно восстановительных условиях концентрации растворенного железа должны быть низкими при всех обычных значениях pH ; если серы нет, можно ожидать, что концентрации железа контролируются растворимостью $FeCO_3$. При высоких значениях pH концентрации должны быть низкими, а при низких pH — высокими (рис. 13.7).

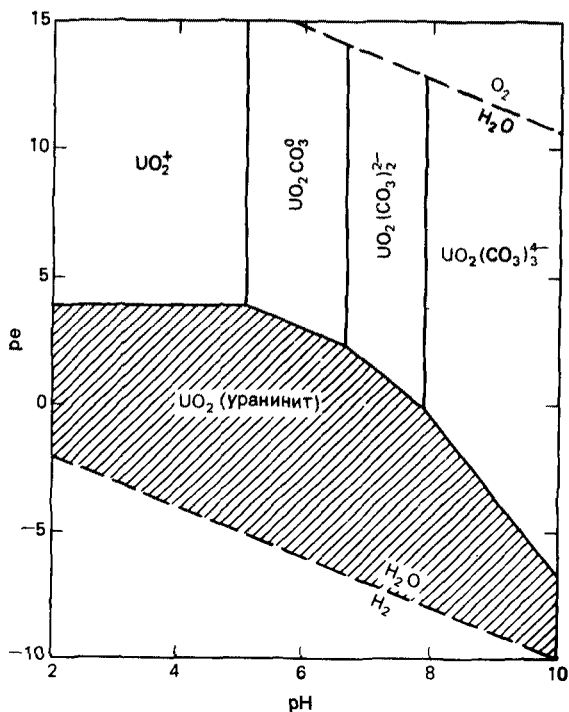
Таким образом, при взаимодействии слабоминерализованной воды с осадком, содержащим органическое вещество, должна наблюдаться такая последовательность: вначале концентрация железа должна быть низкой, а затем она прогрессивно возрастает, пока не начнется сульфатредукция, при которой содержание железа заметно снижается; если все сульфаты израсходованы (превращены в сульфиды железа), то концентрация железа должна вновь увели-

читься до значения, соответствующего равновесию с FeCO_3 . Такая последовательность может протекать во времени в одном месте, например, когда захороненная поровая вода реагирует с вмещающим ее осадком; она может быть также функцией расстояния, когда вода, содержащая вначале растворенный кислород, движется по водоносному горизонту, содержащему органическое вещество.

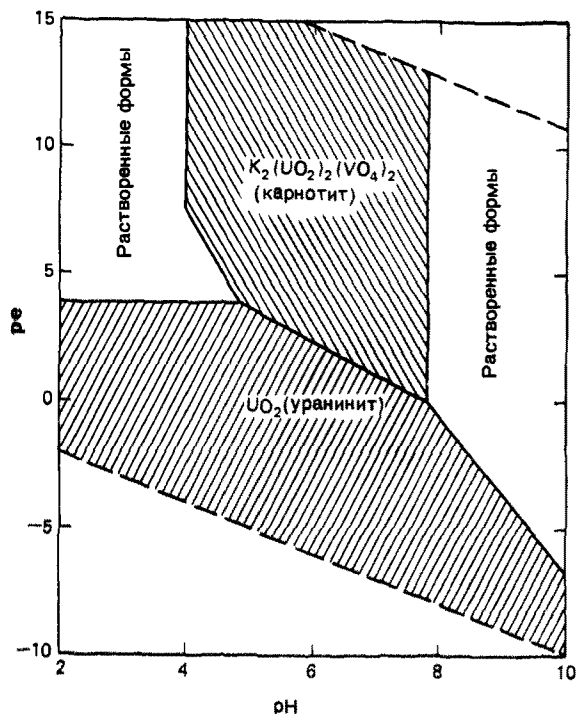
Качественно железо ведет себя в соответствии с этими предсказаниями даже в случаях, когда мы не уверены, какую окись/гидроокись железа следует использовать в расчетах, а первоначально образовавшийся сульфид редко представлен одним пиритом.

Наиболее обычными исключениями являются случаи, когда железо закомплексовано органическими молекулами или когда коллоидная окись железа в процессе анализа ошибочно принимается за растворенное вещество.

Геохимия железа очень хорошо удовлетворяет требованиям интерпретации на основе диаграмм $\text{pe} - \text{pH}$. Фазы, имеющие большое значение и содержащие



Р и с. 13.8. Упрощенная диаграмма $\text{pe} - \text{pH}$ для системы $\text{U} - \text{O} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ при 25°C и $P_{\text{CO}_2} \approx 10^{-2}$ атм, показывающая поля устойчивости идеального твердого уранинита и растворенных форм уранила. Границы растворимости проведены для 10^{-6} м растворенного урана (по Лангмюру [215], с изменениями).



Р и с. 13.9. Упрощенная диаграмма $re - pH$ для системы $U - O - H_2O - CO_2 - V - K_2O$ при $25^\circ C$ и $P_{CO_2} = 10^{-2}$ атм, $K^+ = 10^{-3}$ м, $V = 10^{-6}$ м. Границы растворимости проведены для 10^{-6} м растворенного урана (по Лангмюру [215], с изменениями).

железо, не содержат других металлов, что усложнило бы расчеты растворимости. Кроме того, окислы и сульфиды железа почти повсеместно распространены в осадках и породах.

Уран является другим элементом, поведение которого в природе было успешно интерпретировано с помощью диаграмм $Eh - pH$, аналогичных диаграммам $re - pH$ [174, 215]. Как уже упоминалось, уран образует устойчивые комплексы со многими часто встречающимися лигандами, поэтому детали диаграмм $re - pH$ сильнее всего зависят от предположений о возможных комплексообразующих агентах. При составлении рис. 13.8 предполагалось, что $P_{CO_2} = 10^{-2}$ атм, а фосфаты, фториды и сульфаты отсутствуют. На основании этого рисунка можно предполагать, что уран в окислительных условиях будет находиться в растворе при всех pH , а в восстановительных условиях он нерастворим, за исключением крайних значений pH . Это примерно соответствует поведению урана в природе и объясняет существование фронтальных инфильтрационных урановых месторождений, упоминавшихся в гл. 12. Техника добычи урана, введенная в практику в

конце 1970-х годов, включает выщелачивание *in situ*. В водоносный горизонт, содержащий минералы урана, закачивается раствор перекиси водорода (окислитель) и карбоната или бикарбоната аммония (комплексообразователь). Урансодержащие минералы растворяются, а раствор откачивается для технологической переработки в наземных сооружениях.

Растворимость урана крайне чувствительна к следам ванадия. Если в растворе присутствует даже 0,1 мг/л ванадия, то уран становится нерастворимым при всех редокс-условиях в диапазоне pH от 4 до 8 (рис. 13.9). Если в воде присутствует какое-либо количество ванадия, его концентрация становится по меньшей мере такой же важной переменной, как pe и pH. В этих условиях простая диаграмма $pe - pH$ больше не может служить адекватной основой для обсуждения растворимости урана.

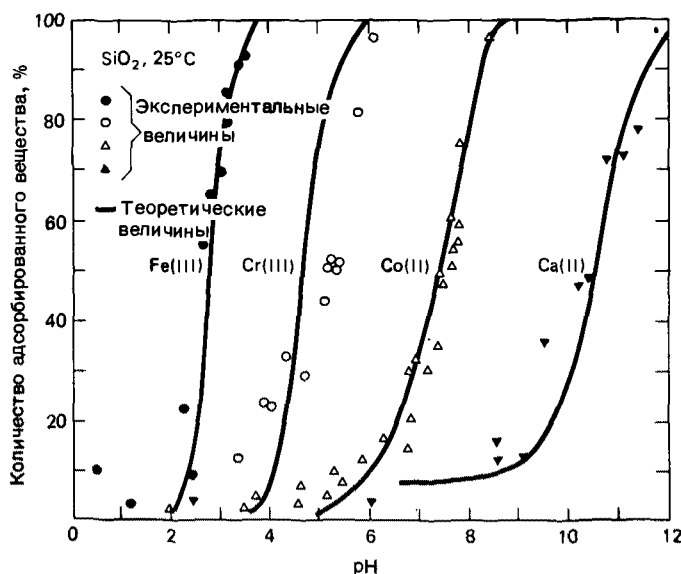
Уран является отличным примером, иллюстрирующим значение диаграмм $pe - pH$ для качественной интерпретации. Хотя точные положения границ растворимости чувствительны к предположениям, сделанным в отношении концентраций комплексообразующих агентов, общие черты диаграммы – растворимость в окислительных условиях (если нет ванадия) и нерастворимость в восстановительных – являются достаточными для общего понимания поведения урана в природных водах.

КОНТРОЛИРУЮЩИЕ ФАКТОРЫ – АДсорбция и соосаждение

Концентрации рассеянных элементов в природных водах часто значительно ниже тех, которые следовало бы ожидать на основании расчетов равновесной растворимости или их поступления в воду из различных источников. Наиболее общей причиной их низких концентраций является адсорбция элементов на твердой фазе.

Адсорбция происходит, когда растворенный ион или молекула присоединяются к поверхности ранее существовавшей твердой фазы. Соосаждение – это включение растворенных элементов в качестве второстепенного компонента в твердую фазу в момент ее осаждения. Например, если сульфат добавляется к раствору, содержащему барий и следы радия, то осаждаться будет сульфат бария, включающий в свой состав радий, в результате чего радий эффективно удаляется из раствора. Это – соосаждение. С другой стороны, если твердый сульфат бария добавить в раствор, содержащий радий, то некоторая часть радия будет удалена из раствора благодаря адсорбции на поверхности сульфата бария. В природных системах, включающих водные окислы марганца и железа, часто невозможно провести различие между адсорбцией и соосаждением, и термин "адсорбция" или "сорбция" иногда используется свободно как объединяющий оба процесса.

Адсорбция переходных металлов на окислах и гидроокислах (особенно алюминия, железа и марганца) была детально изучена химиками, исследующими поверхностные явления. Главные результаты наблюдений состоят в следующем: при очень низких значениях pH адсорбции почти нет, при высоких – все катионы сильно адсорбируются. Для каждого катиона и в меньшей степени для каждого субстрата имеется довольно узкий диапазон pH, в котором на-



Р и с. 13.10. Экспериментальные данные и расчетные кривые для адсорбции металлов на SiO_2 (по Джеймсу и Хили [185]).

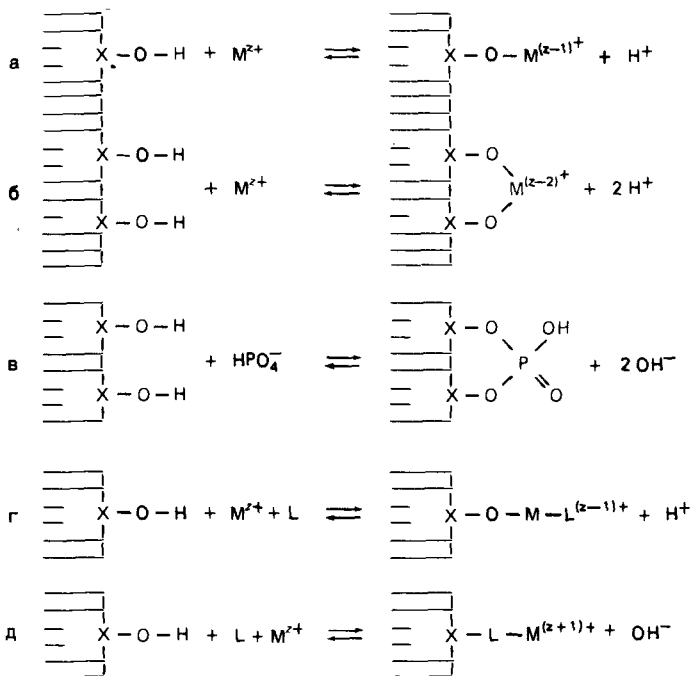
блюдается переход от почти полного отсутствия адсорбции к почти полной адсорбции (рис. 13.10). Это явление было объяснено на основе двух различных механизмов. Джеймс и Хили [186] предложили модель, согласно которой взаимодействие между адсорбируемым веществом и поверхностью было почти чисто электростатическим. Величина pH, при которой адсорбция становится значительной, по их мнению, это pH, при котором катионы раствора подвергаются гидролизу с образованием гидроксокомплексов:



Была выдвинута гипотеза, что гидратная оболочка катиона M^{2+} мешает адсорбции; после гидролиза ион уже не имеет такой сильно удерживаемой гидратной оболочки и может адсорбироваться.

В противоположность этой модели модель Шиндлера — Штумма (обобщенная в работе Шиндлера [299]) основана на гипотезе, согласно которой комплексы образуются на поверхности окисла, как это показано на рис. 13.11. У них адсорбция почти аналогична комплексообразованию в растворе и может описываться одинаковыми уравнениями. Уэстолл и Хол [336] показали, что существующие экспериментальные данные согласуются с обеими моделями и не могут ответить на вопрос, какая из них является "правильной".

Адсорбция водными окислами марганца и железа. Водные окислы марганца и железа почти повсеместно распространены в почвах и осадках,



Р и с. 13.11. Координационные явления на поверхности раздела окисел — вода. а — ион металла координируется с одним атомом кислорода на поверхности, замещая один протон; б — ион металла координируется с двумя атомами кислорода на поверхности, замещая два протона; в — поверхностные гидроксилы замещены анионами раствора; г, д — в адсорбционный процесс включаются помимо поверхностных гидроксильных групп лиганды других типов (по Шиндлеру [299]).

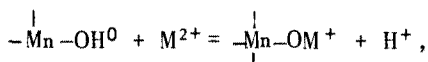
если условия не являются сильно восстановительными. Они встречаются в виде пленок на зернах силикатов и в виде дискретных зерен минералов-окислов. Водная окись железа часто аморфна, хотя в древних осадочных породах, конечно, существуют хорошо окристаллизованные окисные минералы железа. Марганец обычно присутствует в виде слабоокристаллизованного бирнессита (обозначаемого так же, как $\delta\text{-MnO}_2$ или 7-Å манганит) или тодорокита (10-Å манганит). Эти фазы содержат меньше кислорода, чем идеальная MnO_2 (обычно между $\text{MnO}_{1,6}$ и $\text{MnO}_{1,95}$), и могут включать другие катионы как часть своей структуры. Водные окислы марганца и железа являются чрезвычайно тонкозернистыми, поэтому они имеют большую площадь поверхности (около 200 м²/г).

Водные окислы марганца характеризуются крайне высокой адсорбционной емкостью и высоким адсорбционным сродством к тяжелым металлам. Марганцевые желваки — это конкреции окислов марганца и железа, растущие на дне океана. Они обычно содержат примерно по 0,5% меди, никеля и кобальта,

которые экстрагируются из морской воды как за счет соосаждения, так и адсорбции. Содержание экстрагируемых металлов в морской воде составляет около 0,1 мкг/кг. Хотя концентрации перечисленных металлов у дна, где образуются конкреции, могут быть выше, чем в остальной массе воды, это сопоставление является хорошей иллюстрацией исключительной способности окислов марганца и железа удалять тяжелые металлы из раствора. Дженне [188] обобщил литературные данные о распределении рассеянных элементов в почвах и осадках и пришел к выводу, что наиболее важным процессом, контролирующим их концентрации, является адсорбция твердыми окислами железа и марганца и твердым органическим веществом. Суарес и Лангмюир [314] отметили, что Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Ag и Cd в почвах Пенсильвании присутствуют главным образом в фазе окислов марганца и железа. Минс и др. [239] показали, что ^{60}Co и актиниды ^{238}Pu , ^{241}Am и ^{244}Cm в осадках вокруг мест хранения отходов ядерных реакторов находятся в виде веществ, адсорбированных окислами марганца.

Морган и Штумм [245] показали, что синтетический $\delta\text{-MnO}_2$ (близкий к природному бирнесситу) имеет точку нулевого заряда (гл. 4) при $\text{pH} = 2,0$, если отсутствуют адсорбированные ионы помимо H^+ и OH^- . При более высоких значениях pH $\delta\text{-MnO}_2$ заряжается отрицательно и приобретает катионообменную емкость, которая увеличивается с ростом pH , что и следовало ожидать для окисла, поверхностный заряд которого контролируется потерей или приобретением протонов. $\delta\text{-MnO}_2$ сильно адсорбирует Mn, причем при адсорбции одного моля Mn^{2+} высвобождается примерно один моль H^+ . В щелочной среде при избытке 0,5 моль Mn^{2+} на моль MnO_2 емкость $\delta\text{-MnO}$ в отношении Mn^{2+} крайне высока. Адсорбция Zn^{2+} аналогична адсорбции Mn^{2+} ; Mg^{2+} и Ca^{2+} также адсорбируются, хотя в меньшей степени, чем Mn^{2+} или Zn^{2+} .

Меррей [251], производивший обзор адсорбционных свойств $\delta\text{-MnO}_2$, показал значительную адсорбцию тяжелых металлов в точке нулевого заряда, доказав тем самым, что наряду с электростатическими силами в адсорбционном процессе участвуют специфические химические силы. Он отметил, что процесс этот в значительной степени необратим, и предложил следующий механизм адсорбции:



который объясняет стехиометрию, обнаруженную Морганом и Штуммом. Хем [163] доказывал, что процесс поглощения на окислах марганца нельзя рассматривать как простую адсорбцию. Поглощение, вероятно, включает также фазовые переходы окислов марганца и катализ редокс-реакций посредством системы Mn^{2+} — окисел — Mn.

Там, где концентрации рассеянных элементов контролируются адсорбцией на окислах марганца и железа, можно ожидать, что концентрации растворенных веществ зависят от величин pe и pH . Если окиси растворяются вследствие восстановления, то все адсорбированные металлы высвобождаются. Они могут на-

ходиться в растворе или осаждаться в виде других фаз, например сульфидов. Отрицательный поверхностный заряд окислов марганца и железа возрастает с увеличением pH. При высоких значениях pH металлы сильно адсорбируются. Это объясняет, почему в щелочных почвах часто наблюдается дефицит тех рассеянных элементов, которые необходимы растениям.

Окислы марганца и железа используются в качестве поглотителей при очистке сточных вод и могут играть важную роль в замедлении миграции загрязнителей (в том числе некоторых радионуклидов) ниже поверхности земли (гл. 4). При планировании подземного захоронения отходов следует предусматривать поддержание высоких величин pH и pH , необходимых для оптимальной адсорбции.

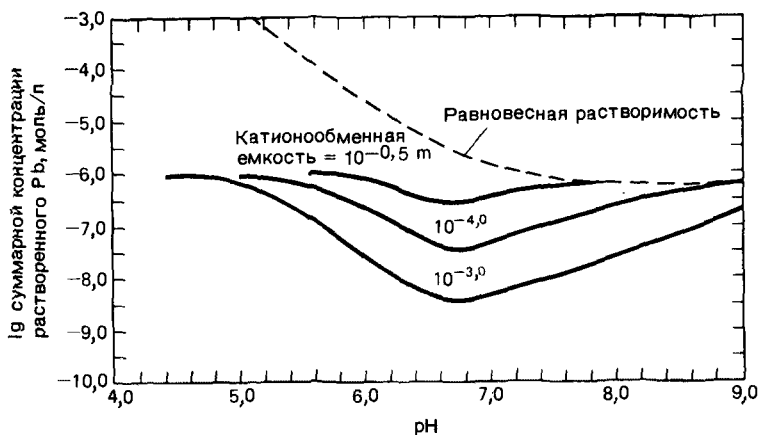
Хотя эффекты адсорбции на окислах марганца и железа могут быть предсказаны качественно, необратимость адсорбции и чувствительность ее к изменениям pH и pH делают количественное моделирование влияния адсорбции на химический состав вод очень трудным.

Адсорбция на сипикатах. Катионообменные реакции на глинистых минералах и цеолитах (гл. 4) также могут поддерживать концентрации рассеянных элементов на низких уровнях. Интуитивно трудно ожидать, что эти процессы могут иметь существенное значение, так как главные катионы (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) должны конкурировать с рассеянными металлами за адсорбционные позиции твердой фазы и вытеснять эти металлы в раствор. Однако избирательность ионообменного материала к данному иону может быть такой высокой, что ион будет удаляться из раствора, даже если он находится в очень низких концентрациях.

Хем [161] изучил адсорбцию свинца на галлаузите. Он показал (рис. 13.12), что ионообменные равновесия, включающие галлаузит и ионы обычной пресной воды, должны снижать концентрации свинца в растворе до величин, которые значительно ниже ожидаемых для условий равновесия с $PbCO_3$. Исследований адсорбции рассеянных элементов на глинах еще недостаточно, чтобы делать обобщения. По-видимому, в окислительных условиях адсорбция на окислах марганца и железа является более важной.

Некоторые цеолиты проявляют высокую избирательность по отношению к отдельным катионам, например катионам бария и аммония. Для природных систем это, вероятно, не имеет большого значения, так как цеолиты в природе распространены мало. Однако использование цеолитов для иммобилизации определенных элементов имеет большое значение для обработки стоков.

Адсорбция на твердом органическом веществе. Органическое вещество, с которым контактируют природные воды, варьирует от относительно небольших растворимых молекул до нерастворимых полимерных материалов типа угля и дерева. Органическое вещество обычно сильно взаимодействует с рассеянными металлами, вероятно образуя с ними комплексы хелатного типа. Таким образом, образование комплексов с растворенным органическим веществом может сопровождаться неожиданно высокими содержаниями металлов в растворе, а с твердым — удалением металлов из раствора. Реки,



Р и с. 13.12. Зависимость концентрации свинца в растворе от адсорбции его на галлуазите. Предполагается, что в раствор, содержащий по 10^{-4} м Na^+ и Ca^{2+} и различные количества глины, добавлено 10^{-6} м/л свинца. Контуры представляют собой равновесные концентрации свинца при различных концентрациях глин. Концентрации глин выражены в единицах их емкости катионного обмена (моль/л раствора). Пунктирная линия соответствует равновесной растворимости PbCO_3 (по Хему [176]).

дренирующие болота штата Джорджия (много растворенного органического вещества), содержат растворенного железа так же много, как калия или магния [13], тогда как подземные воды угольных пластов в штате Вайоминг (много твердого органического вещества) содержат исключительно низкие концентрации рассеянных металлов [93].

В настоящее время детали адсорбции рассеянных металлов на твердом органическом веществе изучены так мало, что никаких точных количественных предсказаний делать пока нельзя.

ПОГЛОЩЕНИЕ ЖИВЫМИ ОРГАНИЗМАМИ

Многие рассеянные элементы необходимы в очень малых количествах для роста растений и животных. Организмы способны экстрагировать эти элементы из воды, в которой они содержатся в очень низких концентрациях. В гл. 10 отмечалось, что главными факторами, контролирующими распределение рассеянных элементов в океане, являются поглощение их живыми организмами и последующее выделение при разложении последних.

Трудно сделать обобщение о роли биологического поглощения в контроле концентраций рассеянных элементов в природных водах. Для элементов, используемых организмами в относительно больших количествах (азот, фосфор, иногда углерод, калий, кремнезем), биологические процессы в поверхностных водах часто являются доминирующим контрольным фактором. Для элементов,

используемых в следовых количествах (Mn, Cu, Ni, Mo, Se), поглощение организмами, вероятно, значительно влияет на концентрации элементов в растворах только в средах, где эти концентрации вообще являются низкими. В средах, где их концентрации высоки, например в загрязненных человеком водах, количества элементов, удаляемые организмами, по-видимому, незначительны по сравнению с их количествами в растворе или количествами, удаляемыми процессами адсорбции.

ВЫВОДЫ

1. Для оценки поведения любого рассеянного элемента в природных водах необходимо знать, в какой химической форме элемент находится в данной воде. Аномально-высокие концентрации элементов часто обусловлены наличием в растворе устойчивых комплексов.

2. Растворимость фаз, содержащих элементы в качестве главной составляющей части (обычно окись/гидроокись, карбонат или сульфид), определяет общий верхний предел концентрации данного элемента в растворе.

3. Адсорбция, особенно на окислах марганца и железа, по-видимому, является наиболее важным процессом, поддерживающим концентрации рассеянных элементов на уровнях значительно более низких, чем предсказанные расчетами равновесной растворимости. В целом адсорбция элементов, находящихся в растворе в форме катионов, более вероятна, чем адсорбция анионов. Важным исключением являются фосфатные анионы, сильно адсорбирующиеся на оксигидроокислах железа.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Hem J.D.*, 1970. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. U.S. Geol. Surv. Water-Supply Pap. 1473, 363 pp.
- Jenne E.A.*, 1977. Trace element sorption by sediments and soils — sites and processes. In Symposium on Molybdenum in the Environment, Vol. 2, ed. *W. Chappel and K. Petersen*. Marcel Dekker, New York, pp. 425–553.
- Leckie J.O. and R.O. James*, 1974. Control mechanisms for trace metals in natural waters. In Aqueous-Environmental Chemistry of Metals, ed. *A.J. Rubin*. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Mich., pp. 1–76.
- Schindler P.W.*, 1980. Surface complexes at oxide water interfaces. In Adsorption at the Solid — Liquid Interface, ed. *M.A. Anderson and A.J. Rubin*, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Mich.

В этой и предыдущей работах охарактеризованы две различные модели адсорбции металлов на поверхностях окисей.

Stumm W. and J.J. Morgan, 1981. Aquatic Chemistry, 2nd ed. Wiley-Interscience, New York, Chaps. 6 and 10.

Математические и численные модели

В предыдущих главах обсуждались различные процессы, влияющие на химический состав природных вод. В этой главе рассматриваются методы количественного "объяснения" химического состава воды с помощью моделей, основанных на компьютерной технике. Использование компьютеров для работы такого типа является весьма существенным, так как необходимое для нее время может препятствовать ее проведению. Большой интерес к этим моделям в последние годы был частично вызван необходимостью количественного прогноза воздействия и последствий различных направлений деятельности человека.

ПРОГРАММЫ, УЧИТЫВАЮЩИЕ ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ И СОСТОЯНИЯ НАСЫЩЕНИЯ

Эти программы, например WATEQ [327], WATEQF [275], WATEQ 2 [5], WATSPEC [341], SOLMNEQ [201], REDEQL [244], MINEQL [337], EQUIL [114] и SIAS [108], используют в качестве входных данных результаты анализа воды в виде аналитических концентраций растворенных веществ, температуру, pH и в определенной мере величину p_e ; они рассчитывают:

- 1) формы нахождения — концентрации реально существующих в растворе химических видов (форм), например $\text{Ca}_{\text{своб}}^{2+}$, CaHCO_3^+ , CaCO_3^0 и т.д.;
- 2) активности и коэффициенты активности растворенных веществ;
- 3) состояние насыщенности раствора по отношению к различным твердым фазам.

Некоторые программы включают также адсорбцию на твердых фазах, а некоторые — вычисление состава раствора после осаждения тех твердых фаз, в отношении которых раствор был пересыщенным.

Хотя в принципе расчеты форм нахождения и степени насыщенности являются простыми, их проведение для многокомпонентных систем наиболее экономичным путем (в смысле машинного времени) представляет собой довольно сложную проблему. Большинство программ (например, WATEQ и SOLMNEQ) представляют собой матрицу имитационных уравнений, включающую по одному уравнению для каждой константы равновесия и ряд уравнений сохранения (баланса) массы, и алгоритм решения уравнений методом итераций. Типичным уравнением равновесия является

$$K_{\text{CaHCO}_3^+} = \frac{a_{\text{CaHCO}_3^+}}{a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{HCO}_3^-}},$$

а уравнением баланса масс

$$m_{Ca^{2+} \text{ сум}} = m_{Ca^{2+}} + m_{CaHCO_3^+} + m_{CaCO_3^0} + m_{CaSO_4^0} + \dots$$

Все программы используют одно из расширенных уравнений Дебая – Хюкеля для расчета коэффициентов активности.

Нордстром и др. [253] провели сравнение существующих программ с нескольких точек зрения (хотя остается под вопросом, насколько обоснованным может быть сравнение программ различной сложности, предназначенных для разных целей). Частью этого изучения был расчет по каждой программе форм нахождения и степени насыщенности в двух тестовых примерах ("типичная" речная и морская вода) и сравнение полученных результатов. Соответствие для главных элементов оказалось довольно хорошим, а для рассеянных – плохим, особенно при оценке насыщенности. Расхождение результатов по различным программам обусловлено главным образом двумя причинами:

1. Различие исходных данных. Стандартные свободные энергии твердых и растворенных веществ различаются, так как разные авторы использовали величины из различных литературных источников. Результаты расчетов даже по самой современной программе не могут быть более точными, чем термодинамические данные, лежащие в их основе, а свободные энергии многих рассматриваемых веществ оценены недостаточно точно.

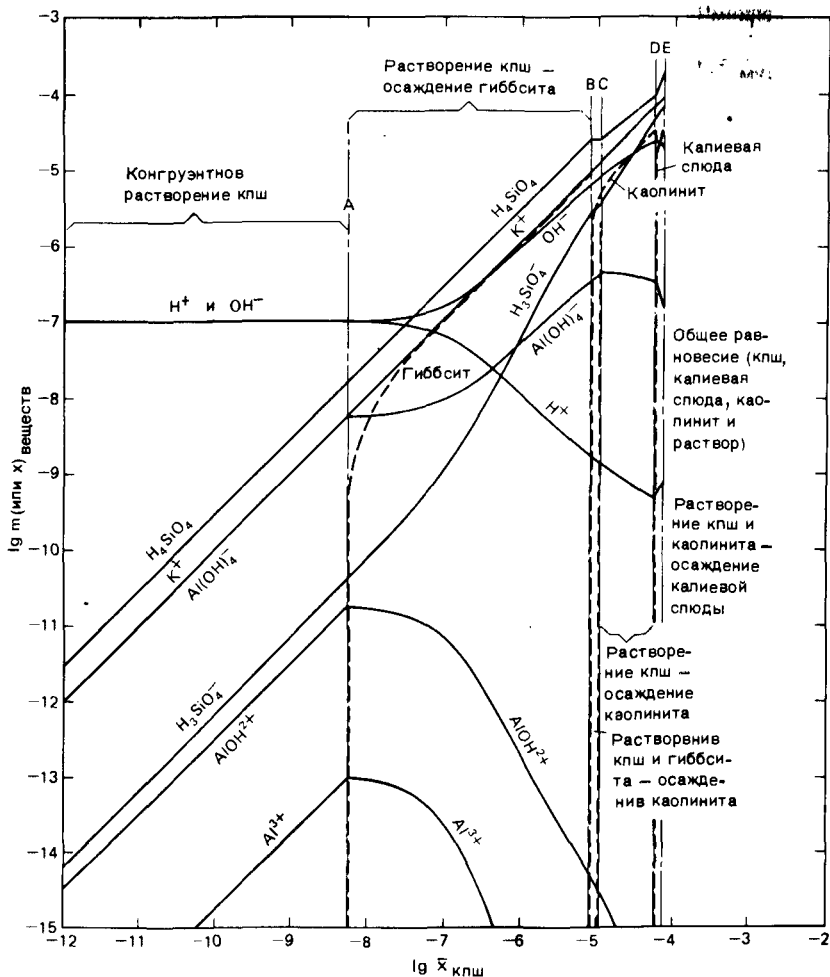
2. Способы определения величин p_e в разных программах различны, а, как было показано в гл. 11, растворимости таких минералов, как Fe_2O_3 , FeS_2 и MnO_2 , сильно зависят от значений p_e . Определение p_e является одним из главных препятствий на пути к количественному прогнозу концентраций рассеянных элементов в природных водах.

Все программы, рассматривающие реакции минералов с водой, должны включать определение форм нахождения элементов и насыщенности как части более широкой программы.

РЕАКЦИИ В ОДНОРОДНОЙ НЕКОНВЕКТИВНОЙ СРЕДЕ

Эти программы, из которых наиболее известной является PATH1 [156], предсказывают последовательное изменение состава раствора в процессе его реакции с минералом (или несколькими минералами) или в процессах, подобных испарению раствора. В случае реакции минерала с водой общий подход сводится к следующему:

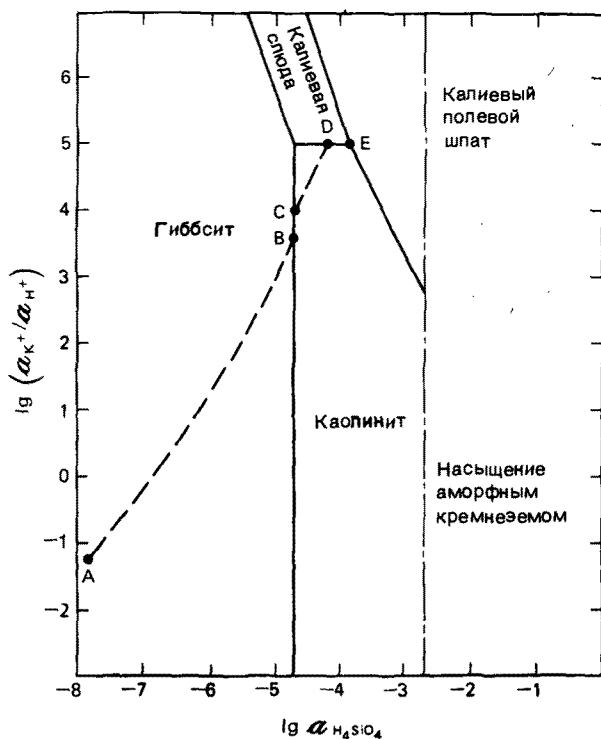
1. Малое увеличение доли растворяющегося минерала.
2. Проверка программы вычисления форм нахождения элементов и насыщенности, если раствор пересыщен относительно одной из твердых фаз.
3. Если раствор пересыщен по отношению к твердой фазе, то она осаждается в количествах, необходимых для достижения равновесия раствора с этой фазой. Если раствор пересыщен относительно нескольких фаз, то все они осаждаются; если раствор становится ненасыщенным по отношению к фазе, которая до этого осаждалась, то эта фаза вновь растворяется, пока не будет достигнуто равновесие.



Р и с. 14.1. Концентрации (m) веществ в водной фазе (сплошные линии) и количества (моль/кг H_2O) распавшего полевого шпата и образовавшихся минералов (пунктирные линии) при взаимодействии калиевого полевого шпата с водой при $25^\circ C$ и давлении 1 атм. Абсцисса представляет собой число молей распавшего полевого шпата на 1 кг H_2O . Буквы соответствуют точкам, показанным на рис. 14.2 (по Хелгесону и др. [155]). клш — калиевый полевой шпат.

4. Итерационная процедура обеспечивает достижение равновесия раствора со всеми твердыми продуктами реакции до того, как подвергается растворению следующая порция первичного минерала.

Процедура, имитирующая испарение, та же самая, с той лишь разницей, что в этом случае вода удаляется из системы малыми порциями, а при раство-



Р и с. 14.2. Изменение состава раствора (ABCDE) в процессе реакции калиевого полевого шпата с водой, изображенное на диаграмме устойчивости минералов (по Хелгесону и др. [155]).

рении минерала он добавляется в систему малыми порциями. Вычисленный состав раствора, реагирующего с калиевым полевым шпатом, показан на рис. 14.1 и 14.2. Математическая форма программы RATHI вызывает затруднения при ее использовании в некоторых случаях [253]. Три более поздние программы — EQ 6 [347], MIX2 [276], FHREEQE [263], выполняющие расчеты такого же типа, имеют иную математическую основу и могут использоваться там, где RATHI непригодна. Детальные модели выветривания, основанные на подходе, использованном в RATHI, разработали Фриц [114], Фуйяк и др. [177], Тарди и Гак [317].

Применимость таких программ к изучению природных вод в определенной мере ограничивает предположение о полном равновесии между раствором и продуктами реакции. В некоторых средах (высокие температуры, карбонатные водоносные горизонты) это ограничение, по-видимому, не является серьезным, но в средах, включающих выветривание, и в силикатных водоносных горизонтах программы не всегда верно предсказывают то, что наблюдается в природе.

РЕАКЦИЯ В НЕОДНОРОДНОЙ НЕПОДВИЖНОЙ И/ЛИ КОНВЕКТИВНОЙ СРЕДЕ

Неоднородность среды означает, что концентрации растворенных веществ изменяются от места к месту. Конвекция (в данной работе) означает, что раствор движется по отношению к твердой фазе. Неоднородность означает, что необходимо рассматривать диффузию и дисперсию (если конвективное движение значительно), а это влечет за собой необходимость учета времени при расчетах. Все математические формулировки этих процессов основаны на простом уравнении сохранения массы, которое для одномерного случая имеет форму

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} - u_x \frac{\partial c_i}{\partial x} + J, \quad (14.1)$$

где c_i — концентрация i -го вещества, D — коэффициент диффузии или дисперсии, u_x — скорость движения жидкости в направлении x , J (обсуждаемые ниже) — приращение или потеря вещества в процессе реакции, x — расстояние, t — время. Уравнение свидетельствует о том, что изменение концентрации во времени в каждом пространственно ограниченном объеме равно ее изменению вследствие диффузии или дисперсии плюс изменение благодаря конвекции (если концентрация изменяется в направлении движения, то движение воды сказывается в том, что оно переносит воду с неодинаковой концентрацией в одну и ту же точку среды) плюс изменения вследствие реакций.

Большинство затруднений в моделях обсуждаемого здесь типа (перенос плюс реакция) связаны с членом J , который иногда разделяют на два члена: источник и сток вещества. Член J должен включать математические выражения для всех процессов, вызывающих удаление компонента i из воды или его поступление в воду. Форма этих выражений должна быть такой, чтобы можно было интегрировать полученное дифференциальное уравнение за допустимое расчетное время на компьютере. Примерами процессов, для которых можно сформулировать удовлетворительные выражения для J , являются:

1. Радиоактивный распад.
2. Адсорбционные равновесия, включающие ионный обмен.
3. Химическое равновесие с простыми твердыми фазами (например, кальцитом или гипсом).
4. Простые кинетические выражения для скорости осаждения или растворения твердой фазы в зависимости от состава раствора.

Прежде чем приступить к обсуждению отдельных примеров, необходимо отметить, что сделанные предположения ограничивают приближение, с которым численные модели могут аппроксимировать некоторые аспекты химической эволюции природных вод. В предыдущих главах было показано, что природные системы не всегда являются химически равновесными, а в гл. 6 был сделан вывод, что кинетика процессов растворения и осаждения часто не поддается описа-

нию с помощью простых уравнений. Оказалось, что особенно трудно найти способ математического выражения члена J , который адекватно описывал бы редокс-реакции в подземных водах, если pe не определяется произвольно как функция пространства и времени лицом, использующим программу.

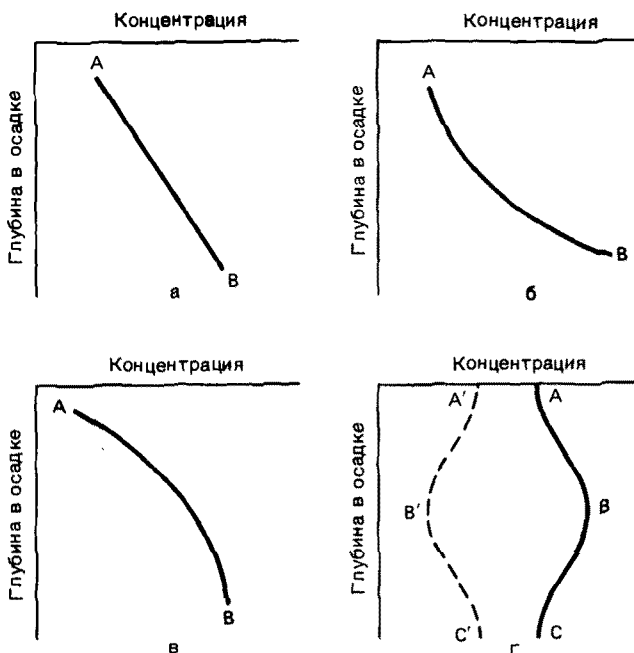
Поровые воды осадков. Химический состав поровых вод осадков на дне океана или озера (но не осадочных пород суши) важно знать по двум причинам:

1. Обмен растворенными веществами между осадками и придонной водой осуществляется через поровые воды. Поток главных элементов в осадок или из него (гл. 10) может оказаться важным фактором, контролирующим состав морской воды, а поток питательных веществ из озерных осадков — существенным фактором формирования трофического состояния (биологическая продуктивность и распределение кислорода) озер (гл. 12).

2. Количества большинства элементов в поровых водах осадка малы по сравнению с их количествами в твердых фазах, поэтому изменения состава поровых вод вследствие реакций более значительны, чем соответствующие изменения твердых фаз. В связи с этим неразличимо малые изменения твердых тел могут быть определены по изменению состава поровой воды.

Прежде чем перейти к обсуждению количественных моделей, рассмотрим очень простые стационарные состояния (рис. 14.3). Термин "стационарное" здесь означает, что концентрации на данной глубине ниже поверхности раздела осадок — вода не изменяются со временем; обобщения значительно легче производить на стационарных системах, чем на нестационарных. Если в системе, находящейся в стационарном состоянии, концентрация некоего вещества контролируется диффузией между "источником" и "стоком" и если проявления конвекции и реакций незначительны, а пористость постоянна, то градиент концентрации будет линейным (рис. 14.3, а). Производство вещества в системе (вследствие реакции) или движение воды вверх вызывают изгиб линии графика вверх (выпуклая кривая); удаление вещества в процессе реакции, движение воды вниз или снижение пористости с глубиной вызывают изгиб линии графика вниз (вогнутая кривая). Наличие максимума концентрации в стационарной системе может означать только производство вещества в процессе реакции, а минимума — только поглощение вещества в ходе реакции. Одной из целей математического моделирования является такое разделение диффузии, реакции и конвекции по их относительному значению, чтобы можно было количественно оценить реакции и потоки.

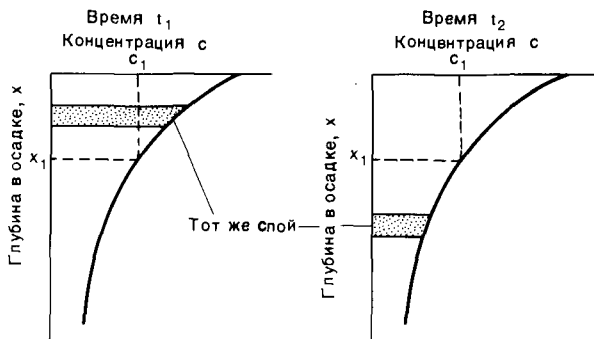
В некоторых случаях проблема довольно проста: свойства осадка изменяются в вертикальном направлении значительно быстрее, чем в горизонтальном, а это позволяет использовать одномерные модели. Конвекция обычно является следствием только образования осадка и его уплотнения, а систему (осадки и поровые воды) относительно легко опробовать для получения достаточных исходных данных для моделирования. Несмотря на эту кажущуюся простоту, модели, используемые для описания химического состава и поровых вод, оказались математически сложными (см., например, работы [20, 22, 23, 26, 223, 224, 180, 237, 218]), и здесь может быть дана только краткая их характеристика.



Р и с. 14.3. Интерпретация профилей поровых вод на основе модели для стационарного состояния. *а* — линейный градиент между А и В (наиболее простая модель): постоянная пористость, нет конвекции и химических реакций; *б* — профиль, изогнутый вниз (наиболее простая модель): поглощение вещества между А и В, или движение воды вниз, или снижение пористости с глубиной; *в* — профиль, изогнутый вверх (наиболее простая модель): выделение вещества между А и В или движение воды вверх; *г* — максимум концентрации (ABC) означает выделение вещества, минимум (A'B'C') — поглощение вещества.

Седиментация и уплотнение. Обычно за начало координат принимают поверхность раздела осадков — вода или некую фиксированную глубину ниже этой поверхности. Многие химические свойства осадка на данном расстоянии от поверхности раздела не изменяются со временем (рис. 14.4), поэтому использование такой системы координат позволяет с большим удобством применять модели стационарного состояния. Недостатком такой системы отсчета является то, что осадки и поровые воды непрерывно конвективно перемещаются в вертикальном направлении, так как начало координат движется вверх относительно фиксированного слоя осадка. Эту конвекцию часто называют *псевдоконвекцией*, так как она обусловлена искусственным выбором системы подвижных координат.

Когда осадок захороняется, он уплотняется. Следствиями этих процессов являются:



Р и с. 14.4. Схематическое изображение стационарного диагенеза. Заметьте, что на данной глубине x_1 концентрация растворенного вещества и пористость не изменяются со временем, тогда как концентрация и пористость в пределах одного и того же слоя изменяются, если скорость седиментации не равна нулю (по Бернеру [20]).

1. Скорость псевдоконвекции изменяется в зависимости от глубины ниже поверхности раздела осадок — вода.

2. Пористость и, следовательно, эффективный коэффициент диффузии уменьшаются с глубиной.

3. Вода, отжатая при уплотнении, движется по осадку вверх, вызывая "реальную" конвекцию в дополнение к псевдоконвекции. В общем случае пористость уменьшается до некоторой относительно постоянной величины на сравнительно небольших глубинах (рис. 14.5). Вода, отжатая из слоя осадка при погружении его на большую глубину, уже не может просачиваться через осадки только вверх (она течет латерально по песчаным слоям и задерживается непроницаемыми слоями), поэтому при изучении верхней части разреза осадков ее можно не принимать во внимание.

Если величину пористости в конце уплотнения осадка обозначить через φ_∞ , а скорость (псевдо) конвекции уплотненного слоя через U_∞ , то скорость конвекции воды U и пористость φ будут связаны уравнением

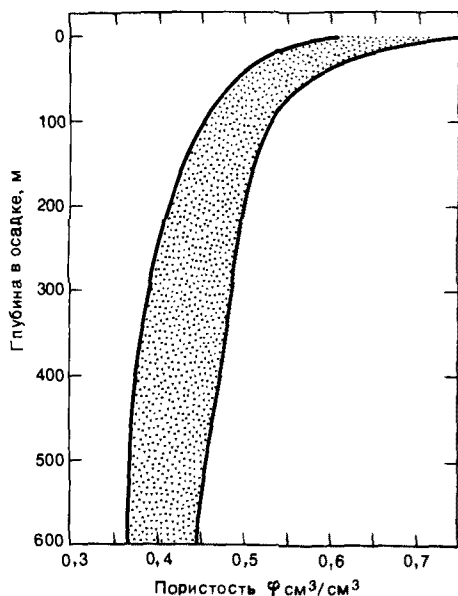
$$\varphi U = \varphi_\infty \cdot U_\infty.$$

Конвективная скорость твердых частиц U_s дается уравнением

$$(1 - \varphi) U_s = (1 - \varphi_\infty) U_\infty.$$

"Реальная" скорость конвекции так низка, что дисперсия (гл. 2) является ничтожно малой по сравнению с молекулярной диффузией.

Пористость, извилистость и диффузия. Скорость диффузии растворенных веществ в осадках меньше, чем в воде, так как (даже в отсутствие реакции) часть поперечного сечения осадка занята твердыми зернами (эффект пористости), а диффузия происходит не по прямой линии, а по кривым, огибающим



Р и с. 14.5. Зависимость пористости океанических осадков от глубины (по Лерману [224]).

зерна осадка. Бернер [20] использовал термин *извилистость* θ для отношения длины синусообразного пути диффундирующих частиц к прямолинейному расстоянию между начальной и конечной его точками. Если обозначить измеренный коэффициент диффузии нереагирующего вещества в осадке через D , его величину в свободном растворе через D_0 , а пористость через ϕ , то, согласно Бернеру [20],

$$D = D_0 \frac{\phi}{\theta^2}.$$

Пористость и извилистость влияют на электропроводность водонасыщенного осадка почти так же, как на коэффициент диффузии. Если C_s — электропроводность водонасыщенного осадка, а C_w — электропроводность поровой воды, то, согласно Манхейму и Уотерману [232],

$$D = D_0 \frac{C_s}{C_w}.$$

Величина C_s/C_w называется *формационным фактором*. По данным измерений, выполненных Мангеймом и Уотерманом [232] на образцах глубоководных осадков, этот фактор варьирует в пределах 1,6 – 13,6. Таким образом, эффективный коэффициент диффузии растворенного вещества в осадке (в отсутствие адсорбции) должен быть в 1,6 – 13,6 раз меньше, чем в свободном растворе.

Равновесие быстрого обмена. Это равновесие часто рассматривается отдельно от других "реакционных членов" в уравнении баланса масс, так как математически оно легко объединяется с диффузионным членом. Рассмотрим адсорбцию вещества, распределение которого может быть описано уравнением

$$\bar{c} = K \cdot c,$$

где c — концентрация вещества в растворе, $\bar{c}$ — концентрация адсорбированного вещества, выраженная в молях на литр порового раствора, K — коэффициент распределения (гл. 4). Если суммарное количество вещества (адсорбированного и находящегося в растворе) постоянно, то скорость изменения его концентрации в поровой воде вследствие адсорбции будет равна и противоположна по знаку скорости изменения концентрации на твердой поверхности. Для быстрого ионного обмена

$$K \frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial \bar{c}}{\partial t}.$$

Если диффузия и ионный обмен являются единственными процессами, влияющими на c , то уравнение (14.1) перейдет в уравнение

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - K \frac{\partial c}{\partial t},$$

которое преобразуется в

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{1 + K} \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (14.2)$$

Таким образом, влияние адсорбции или ионного обмена сводится к снижению эффективной скорости диффузии. Если K высок, то скорость миграции по механизму диффузии будет очень низкой. В гл. 4 было показано, что адсорбция замедляет перенос растворенных веществ конвекцией; теперь мы видим, что замедление такого же типа влияет и на перенос диффузией. Для описания диффузии в осадках нередко используют *эмпирический коэффициент диффузии* D_s :

$$D_s = \frac{D}{1 + K} = D_0 \frac{\Phi}{\theta^2 (1 + K)}.$$

Уравнение (14.2) можно обобщить на случай, когда реакция адсорбции/десорбции описывается более сложным уравнением, чем закон простого линейного распределения, и когда Φ не является величиной постоянной. Если закон распределения выражается уравнением $\bar{c} = f(c)$, где $f(c)$ — некая функция c , то уравнение (14.2), согласно Бернеру [23], переходит в уравнение

$$\frac{\partial (\Phi c)}{\partial t} = I(c) \frac{\partial [\Phi D \partial c / \partial x]}{\partial x},$$

где $I(c) = [1 + \partial f(c) / \partial c]^{-1}$, а D включает эффект извилистости (но не адсорбции).

Кинетическое уравнение первого порядка. Лерман [223] использовал простое кинетическое уравнение первого порядка (гл.6) для описания производства и удаления вещества при реакции осаждения/растворения:

$$\begin{aligned} \text{скорость производства} &= k_1(C_{s,1} - C) \text{ для } C_{s,1} > C, \\ \text{скорость удаления} &= -k_2(C - C_{s,2}) \text{ для } C > C_{s,2}, \end{aligned}$$

где $C_{s,1}$ — концентрация в равновесии с растворяющейся фазой, $C_{s,2}$ — концентрация в равновесии с осаждающейся фазой, k_1 и k_2 — константы скорости ($C_{s,1}$ и $C_{s,2}$ принимались величинами постоянными в каждой системе осадок — вода, но они могут быть иными, чем в кинетическом уравнении первого порядка. Например, концентрация кальция в равновесии с кальцитом не является постоянной, если pH и щелочность непостоянны). Члены, характеризующие поступление и удаление вещества, могут быть объединены, что дает

$$\begin{aligned} \text{скорость изменения} &= k_1(C_{s,1} - C) - k_2(C - C_{s,2}) = -(k_1 + k_2)C + \\ &+ (k_1 C_{s,1} + k_2 C_{s,2}) = kC - J. \end{aligned}$$

Таким образом, четыре параметра в исходном уравнении баланса сведены к двум (k и J). Уравнение (14.1) теперь переходит в

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - u \frac{\partial c}{\partial x} - kc + J. \quad (14.3)$$

Если ϕ и D не зависят от глубины и предполагается стационарное состояние ($\partial c / \partial t = 0$), то уравнение (14.3) может быть проинтегрировано аналитически. Величины k и J можно подобрать так, чтобы они давали наилучшее приближение к результатам измерений. Лерман показал, что кривые, полученные на основе уравнения (14.3), проходят через точки, отражающие аналитические данные о SiO_2 , Ca^{2+} , Mg^{2+} и NH_4^+ , растворенных в поровых водах нескольких кернов, отобранных по Проекту глубоководного бурения (DSDP). Величины k и J для различных веществ были использованы, чтобы выявить природу контролирующей реакции; например, равные величины J для Ca^{2+} и Mg^{2+} позволяют предполагать, что процессом, удаляющим оба иона в данном керне, было образование доломита.

Органическое вещество верхних слоев осадков обычно подвергается анаэробному разложению, протекающему с потреблением сульфатов и выделением аммония, фосфата, гидрокарбоната и сероводорода. Бернер [22] и Тот и Лерман [324] провели моделирование результирующего изменения химического состава поровых вод, исходя из предположения, что разложение органического вещества следует кинетическому уравнению первого порядка:

$$\frac{\partial G}{\partial t} = -kG, \quad (14.4)$$

где G — концентрация реакционноспособного органического вещества в осадке, k — константа скорости. Интегрируя уравнение (14.4), получаем

$$G = G_0 e^{-k t}, \quad (14.5)$$

где G_0 — концентрация реакционноспособного вещества в самом верхнем слое осадка. Если скорость седиментации U_s постоянна, то возраст слоя осадка на глубине x ниже поверхности раздела осадок — вода равен x/U_s . Подстановка этой величины вместо t в уравнение (14.5) дает распределение реакционноспособного органического вещества в зависимости от глубины:

$$G = G_0 \exp \left(\frac{-k_i x}{U_s} \right). \quad (14.6)$$

Таким образом, концентрация реакционноспособного органического вещества в осадке и, следовательно, скорость его разложения должны экспоненциально снижаться с глубиной. Скорость производства $P_{(x)}$ аммиака, фосфата, гидрокарбоната и сероводорода предполагается пропорциональной скорости разложения органического вещества, а из этого следует для каждого вещества

$$P_{(x)} = K_i G_0 \exp \left(\frac{-k_i x}{U_s} \right), \quad (14.7)$$

где K_i и k_i — константы скорости. Уравнение (14.7) можно переписать в виде

$$P_{(x)} = J^* e^{-\beta x}, \quad (14.8)$$

где $J^* = K_i G_0$ и $\beta = k_i x/U_s$. Уравнение (14.8) можно подставить в уравнение (14.3), что дает общее уравнение для стационарного состояния (ср. с уравнением Тота и Лермана [324]):

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - u \frac{\partial c}{\partial x} - k c + J + J^* e^{-\beta x} = 0.$$

Тот и Лерман предполагали, что D и ϕ независимы от глубины, и подбирали параметры k , J , J^* и β таким образом, чтобы они наилучшим образом удовлетворяли данным как по длинным кернам (Проекта глубоководного бурения), так и по коротким кернам, полученным из восстановительной мелководной среды (для каждого керна вычислялась своя группа параметров). Соответствие между расчетными кривыми и натурными данными оказалось превосходным и указывало на то, что модель приемлемо описывает природную систему.

Когда для одного уравнения приходится подбирать значения нескольких параметров, чтобы получить наилучшее приближение к экспериментальным данным, всегда остается некоторое сомнение, действительно ли предположения, сделанные при математической разработке (например, кинетика первого порядка, постоянная пористость), реально отражают природные процессы. Даже если предположения совершенно ошибочны, можно подобрать параметры, дающие, по-видимому, хорошее приближение к экспери-

ментальным данным. Тогда выводы на основе такой модели о реакциях и потоках могут быть ошибочными. По мере расширения наших знаний о кинетике появляется возможность снизить количество подбираемых параметров и, следовательно, приобрести уверенность, что модель является реалистическим описанием природной системы.

Модели для нестационарного состояния. В примерах, приведенных выше, рассматривались решения уравнения (14.1) только для стационарных систем. Модели для стационарного состояния обычно адекватно описывают такие природные процессы, как диагенез, но явно не подходят для описания непродолжительных изменений, связанных с деятельностью человека, особенно с захоронением промышленных стоков. Дифференциальные уравнения, описывающие некоторые нестационарные системы, можно проинтегрировать аналитически [222, 180, 218], но обычно эти уравнения бывают слишком сложными, и для их решения требуется использование численных методов, например метода конечных разностей.

Инфильтрация через ненасыщенные почвы. Датт и др. [95] описали серию программ, имитирующих физические процессы движения и химическую эволюцию воды в ненасыщенных почвах. Программы были предназначены для возделываемых почв в относительно засушливых районах западной части США; их применимость к другим средам в достаточной степени не проверялась. Вводимые данные, которые требуются для программы, моделирующей движение воды, включают физические свойства почвы типа пористости и проницаемости, распределение корней в почвенной зоне, потребление воды отдельными растениями, первоначальное распределение влаги в почве и последующее ее поступление за счет осадков или поливов. На основании этой информации и общего уравнения течения жидкостей можно имитировать вертикальное движение воды через почву. Исключительно важным является влияние транспирации (удаление воды растениями из почвы ниже уровня земли), поэтому, вероятно, бессмысленно моделировать химический состав почвенной воды в сухом климате без такой программы.

Химическая модель рассматривает процессы дисперсии и катионного обмена, установление равновесия с кальцитом, возможное осаждение гипса, взаимные превращения соединений азота и поглощение соединений азота корнями растений. Способ рассмотрения каждого процесса в программе зависит от предполагаемой скорости процесса по сравнению со скоростью движения воды через почву:

1. Движение воды предполагается быстрым по сравнению с молекулярной диффузией. Поэтому молекулярная диффузия игнорируется, но дисперсия (гл. 1) рассматривается.

2. Катионный обмен, установление равновесия с кальцитом и осаждение гипса (если раствор становится пересыщенным) предполагаются быстрыми по сравнению со скоростью движения воды. Все эти процессы описываются уравнениями химического равновесия.

3. Трансформация соединений азота предполагается медленной по сравнению со скоростью движения воды. Эти процессы описываются эмпирическими кинетическими уравнениями.

4. Поглощение соединений азота корнями предположительно пропорционально количеству корней в почве или поглощению воды корнями растений.

Эта относительно простая модель довольно успешно предсказала состав почвенной влаги в западной части США. По-видимому, доминирующими процессами, которые контролируют состав главных элементов в почвенной влаге, являются катионный обмен, равновесие с кальцитом и гипсом и эвапотранспирация. Влияние более сложных процессов (например, выветривания силикатов или редокс-реакций, включающих железо и серу) на состав воды в тех почвах, которые изучались с помощью программы, сравнительно невелико.

Химический состав движущейся подземной воды. Для отображения различных аспектов химии подземных вод было написано большое число программ. Некоторые из рассмотренных проблем были относительно простыми, например миграция рассеянных радиоактивных элементов, концентрация которых контролируется только адсорбцией и дисперсией, тогда как другие были направлены на имитацию распределения главных элементов в региональных водоносных горизонтах. Некоторые модели ограничиваются описанием массопереноса (идентификация и количественная оценка [276, 271]) или временем и скоростями реакций [64].

Так как в настоящее время нет приемлемой модели для описания химической эволюции подземных вод в некарбонатных водоносных горизонтах, рассмотрим в концептуальном аспекте, как можно создать такую модель и какая информация необходима в качестве входных данных. Такая модель должна, видимо, "объяснить" наблюдаемый состав подземных вод и предсказать влияние деятельности человека (например, разработки недр или мелиоративных работ) на качество воды. При разработке такой химической модели обычно предполагается, что гидрология системы — направления потоков и их скорости во всех точках водоносного горизонта — известна, однако предположение это может оказаться слишком оптимистичным.

Первая группа процессов, которые необходимо рассмотреть, — это процессы, происходящие в почвенной зоне в пределах области питания подземных вод (символ А на рис. 14.6). Моделирование процессов в почвенной зоне обсуждалось в предыдущем разделе, но шкала времени в модели подземных вод (от десятилетий до тысяч лет) отличается от временной шкалы модели для почвенной влаги (дни — годы). Химический состав инфильтрационных вод ниже почвенной зоны зависит от количества и распределения атмосферных осадков, особенно в условиях относительно засушливых климатов. На мелиорируемых землях

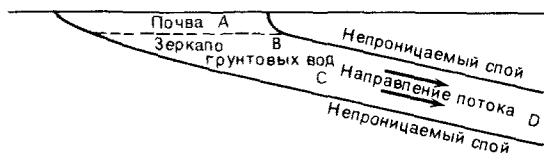


Рис. 14.6. Идеализированный напорный водоносный горизонт. Значение символов А—D см. в тексте.

для предсказания будущего состава подземных вод можно использовать какие-то средние числа, однако возникают реальные трудности при использовании таких средних чисел для интерпретации химии "старой" воды водоносного горизонта, так как в последние сотни лет произошли заметные изменения климата. В настоящее время едва ли есть смысл в попытке моделировать всю эволюцию подземных вод, которые находились на поверхности земли тысячи лет назад. Более реалистичен подход, при котором моделируется изменение химического состава воды между двумя точками водоносного горизонта (например, С и D на рис. 14.6), где изменения являются, по-видимому, следствием реакций в пределах водоносного горизонта, а не варьирования климата. В химической модели мы вынуждены исходить из предположения, что вода в точке D во время своего нахождения в точке С имела приблизительно тот же состав, что и вода в точке С в настоящее время. Может оказаться, что предположение это проверить нельзя, так как нельзя оценить изменения в химии инфильтрующихся вод за минувшее время.

В области питания В необходимо моделировать два параметра, а именно концентрации растворенного кислорода и углекислоты. Содержания этих газов в почвенной влаге заметно варьируют, и каждый из них может обмениваться с газовой фазой через ненасыщенную зону. Учет газового обмена не особенно нужен при моделировании процессов на пути от С к D, но содержание растворенного кислорода и его перенос оказываются двумя наиболее существенными параметрами при прогнозе химии вод на участках рекламации горных отвалов.

В пределах водоносного горизонта можно идентифицировать несколько процессов, которые необходимо ввести в модель:

1. Катионный обмен, который является важным для всех силикатных водоносных горизонтов. Он может моделироваться простыми уравнениями равновесий, для которых исходными данными служат:

- а) распределение катионообменной емкости в водоносном горизонте;
- б) состав способных к обмену ионов во всех точках водоносного горизонта;
- в) набор констант обменного равновесия или уравнений.

2. Растворение и осаждение кальцита и гипса (или любой более растворимой соли). Наиболее приемлемым приближением для большинства целей является предположение, что растворение и осаждение происходят быстро по сравнению с движением воды, т.е. что любой из этих минералов быстро растворяется в ненасыщенных водах и быстро осаждается в пересыщенных. Требующиеся при этом данные включают сведения о распределении кальцита, гипса и других растворимых солей в водоносном горизонте.

3. Растворение и осаждение доломита. В связи с тем, что доломит приходит в равновесие с водой очень медленно, необходимы кинетические уравнения как для его растворения, так и для осаждения. Необходимыми для модели данными являются распределение в водоносном горизонте доломита и соответствующие кинетические уравнения.

4. Окисление пирита, органического вещества и железа (II) в силикатных и карбонатных минералах. Свободный кислород инфильтрационных вод может

потребляться при окислении пирита, или органического вещества, или (что менее обычно) железа (II) в других минералах. Необходимыми для модели данными являются:

а) содержание кислорода в инфильтрационных водах с учетом его обмена в газовой фазе;

б) распределение пирита и других минералов Fe (II) в водоносном горизонте;

в) распределение в водоносном горизонте органического вещества и его реакционная способность;

г) кинетические уравнения для окисления пирита и других минералов Fe (II), а также различных типов органического вещества. Существуют данные об окислении пирита [306], но совершенно отсутствуют сведения по кинетике окисления органического вещества в осадочных породах.

5. Восстановление окислов марганца, происходящее после восстановления окислов железа. Эта ступень является чрезвычайно важной для предсказания распределения рассеянных элементов. Требующиеся данные — это распределение окислов марганца и железа и распределение реакционноспособного органического вещества (восстанавливающего агента).

6. Восстановление сульфатов до сульфидных форм реакционноспособным органическим веществом. Эта ступень оказывает большое влияние на состав как главных, так и рассеянных элементов, но ее особенно трудно моделировать для подземных вод. Параметром, контролирующим скорость, по-видимому, является наличие малых органических молекул, которые могут использоваться сульфатредуцирующими бактериями. Наличие малых молекул зависит в свою очередь от распада больших молекул, происходящего с участием других бактерий, а скорость этого распада неизвестна. Сульфаты часто присутствуют в подземных водах, находящихся в течение тысячелетий в контакте с углем, что свидетельствует о медленном установлении редокс-равновесия в этом случае. Необходимыми для модели данными здесь, по-видимому, будут распределение различных типов органического вещества (следует также определить, из чего состоит относящийся к делу "тип") в водоносном горизонте и соответствующие кинетические уравнения реакций.

7. Изменение силикатных минералов, особенно полевых шпатов и биотита (гл. 6—8). Начальные стадии изменений могут быть описаны кинетическими уравнениями реакций, основанными на лабораторных опытах [57]. Поздние стадии можно моделировать, исходя из предположения о наличии равновесий между вторичными фазами. Несмотря на то что имеются некоторые сомнения, до какой степени такие равновесия контролируют состав воды (гл. 8), равновесная модель, по-видимому, предсказывает химический состав с приемлемым приближением.

Описанная выше модель может в принципе "объяснить" наблюдаемый химический состав подземной воды и предсказать химию подземных вод в будущем, отражающую деятельность человека такого типа, как горные разработки и мелиорация. Значение различных процессов зависит от особенностей рассматриваемого водоносного горизонта. В некоторых горизонтах, особенно тех,

где время пребывания воды является коротким, можно пренебречь редокс-процессами. Во многих водоносных горизонтах, слагаемых осадочными породами, можно пренебречь изменением силикатов. Хотя выше были отмечены некоторые пробелы в нашем понимании химии движущихся подземных вод, однако в настоящее время большая исследовательская работа направлена на получение количественных соотношений.

С математической точки зрения уравнения, составленные для всех обсуждавшихся выше процессов, должны быть включены в член J уравнения (14.1). Полученное дифференциальное уравнение можно затем проинтегрировать численными методами.

Обсуждение химической модели для подземных вод было сосредоточено на главных элементах, так как наши знания о процессах, контролирующих распределение этих элементов, значительно превышают знания о процессах, контролирующих распределение рассеянных элементов. Для главных элементов мы можем с достаточной уверенностью выделить процессы, как наиболее существенные, и идентифицировать определенные данные, необходимые для разработки количественной модели. Относительно большинства рассеянных элементов мы значительно менее осведомлены как об их источниках, так и о механизмах, контролирующих их распределение. До тех пор пока мы не узнаем значительно больше о тех и других, вероятно, неоправданно говорить о вполне приемлемой количественной модели.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Berner R.A., 1971. *Principles of Chemical Sedimentology*. McGraw-Hill, New York, Chaps. 6 and 7.

Введение в математическое моделирование поровых вод в осадках.

Berner R.A., 1980. *Early Diagenesis: A Theoretical Approach*. Princeton University Press, Princeton, N.J., 250 pp.

Freeze R.A. and J.A. Cherry, 1971. *Groundwater*. Prentice-Hall, Englewood, Cliffs, N.J., Chap. 7.

Обсуждение химической эволюции подземных вод на основе современных наблюдений.

Jenne E.A., 1979. Chemical modeling — goals, problems, approaches and priorities. *Chemical Modeling in Aqueous Systems*. Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 93, pp. 3–21.

Рассмотрение современного состояния и будущих тенденций моделирования природных систем.

Lerman A., 1979. *Geochemical Processes*. Wiley-Interscience, New York, Chaps. 7 and 8.

Развитие и уточнение моделей химического состава поровых вод.

Изотопы

Изотопы каждого элемента содержат одно и то же число протонов в атомных ядрах, но разное число нейтронов. Таким образом, они имеют один и тот же атомный номер, но различные атомные веса. Кислород, например, существует в форме ^{16}O , ^{18}O и (в очень малых количествах) ^{17}O с атомными весами, соответственно равными 16, 18 и 17. Изотопы называются *стабильными*, если они не входят в какую-либо природную схему радиоактивного распада, *радиоактивными*, если они подвергаются радиоактивному распаду, и *радиогенными*, если они образуются при радиоактивном распаде, но сами не распадаются. Радиоактивные изотопы используются главным образом для определения возраста. Стабильные изотопы используются при исследовании генезиса воды или процессов, которые воздействовали на воду с момента ее "формирования" (например, со времени ее вхождения в водоносный горизонт). Радиогенные изотопы применяются при изучении воды значительно реже; в геологии они используются как при определении возраста, так и при исследовании происхождения пород и процессов, в них протекающих.

СТАБИЛЬНЫЕ ИЗОТОПЫ

Химические свойства элементов определяются их атомным номером, поэтому химическое поведение различных изотопов одного и того же элемента почти идентично. Однако имеются очень малые различия, связанные исключительно с различиями в массах. Эти различия значительны только у изотопов наиболее легких элементов, у которых разница в массах составляет заметную долю от суммарной массы атома. Различия в массах вызывают в природных условиях *изотопное фракционирование*. Фракционированием является любой процесс, который приводит к изменению соотношения изотопов в отдельных фазах или регионах. Например, отношение $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ в дождевой воде отличается от этого отношения в воде океана, а оно в свою очередь отличается от аналогичного отношения в карбонатных раковинах, образующихся в океане.

Отношение $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ в природе в среднем составляет около 1 : 500. Использовать абсолютные изотопные отношения не очень удобно, поэтому вместо них используют условный знак δ (дельта). Для кислорода, например, $\delta^{18}\text{O}$ определя-

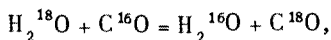
ется уравнением

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{образец}} - (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{стандарт}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{стандарт}}} \cdot 1000,$$

где $\delta^{18}\text{O}$ — относительное отклонение (в промилле, ‰) отношения изотопов в пробе от их отношения в стандарте. Для ^{18}O нормальным стандартом является стандарт среднеокеанической воды SMOW¹. Практически в каждой лаборатории имеется свой собственный стандарт или набор стандартов, приведенных в соответствие со шкалой SMOW. В процессе измерений производят при помощи масс-спектрометра сравнение изотопного отношения $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ проб и лабораторного стандарта и результаты переводят в шкалу SMOW. Изотопы кислорода карбонатных минералов выражают обычно в шкале PDB, эталоном которой является не SMOW, а морской кальцит (белемнит из формации Пи-Ди, Южная Каролина). Шкала PDB для ^{18}O сейчас используется только в палеоклиматических исследованиях. Отношения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ обозначаются символом $\delta^{13}\text{C}$, стандартом служит PDB кальцита, а отношения $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ обозначаются символом $\delta^{34}\text{S}$ (стандартом в этом случае служит сера троилита из метеорита Каньон-Дайблс).

Процессы фракционирования. Фракционирование может вызываться химическими процессами, такими, как реакция между твердой фазой и раствором, или физическими процессами, подобными испарению и диффузии. Биологические процессы можно рассматривать как особые проявления химических и физических процессов.

Равновесные химические процессы. Рассмотрим обмен ^{18}O между водой и окисью углерода (CO взята ради простоты; те же принципы применимы к CO_2 и CaCO_3):



$$K_{\text{равн}} = \frac{a_{\text{C}^{18}\text{O}} \cdot a_{\text{H}_2^{16}\text{O}}}{a_{\text{C}^{16}\text{O}} \cdot a_{\text{H}_2^{18}\text{O}}} \quad (15.1)$$

Поскольку коэффициенты активности для каждого изотопа одинаковы, то

$$K_{\text{равн}} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{CO}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (15.2)$$

где $K_{\text{равн}}$ называется *фактором фракционирования* и обычно изображается сим-

¹ SMOW — акроним, составленный из первых букв понятия "стандартная средняя океаническая вода" при его написании на английском языке.

волом α . Когда реагирующие вещества или продукты реакции содержат больше одного атома кислорода (например, CO_2), $K_{\text{равн}}$ можно записать по-разному. Фактор фракционирования α — это всегда изотопное отношение в одном соединении, деленное на это же изотопное отношение в другом соединении.

Если химическое поведение двух изотопов идентично, значение ΔG° в уравнении (15.1) будет равно нулю, а α — единице. Однако в связи с тем, что энергии колебаний молекул квантованы, энергия связи $\text{C} - {}^{18}\text{O}$ несколько отличается от энергии связи $\text{C} - {}^{16}\text{O}$, а энергия связи $\text{H} - {}^{18}\text{O}$ отличается от энергии связи $\text{H} - {}^{16}\text{O}$. Различие энергий связи $\text{C} - \text{O}$ несколько меньше, чем энергий связи $\text{H} - \text{O}$, и, следовательно, общая свободная энергия системы минимальна, когда отношение ${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$ в CO несколько выше, чем в H_2O . Это означает, что ΔG° в уравнении (15.1) имеет небольшую отрицательную величину, а α несколько больше единицы (для пары кальцит — вода при 25°C $\alpha = 1,028$). Таким образом, когда CO (или кальцит) находится в изотопном равновесии с водой, CO (или кальцит) немного обогащена ${}^{18}\text{O}$ по сравнению с водой или, используя обычный жаргон, изотопно тяжелее. При возрастании температуры величина α всех реакций изотопного обмена приближается к единице, т.е. фракционирование увеличивается при снижении температуры.

При использовании обозначения δ уравнение (15.2) (в связи с тем, что α близка к единице) приобретает вид

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta, \quad (15.3)$$

где $\Delta \approx 1000 \ln \alpha \approx (1 - \alpha) \cdot 1000$. При возрастании температуры величина Δ приближается к нулю. Хотя в принципе α и Δ могут быть вычислены методами статистической механики [37], ошибки расчета делают этот путь бесполезным. Факторы фракционирования, используемые в геохимии, определяются экспериментально или вычисляются по данным, относящимся к природным системам, которые по предположению находятся в изотопном равновесии. Уравнение (15.3) является основой применения изотопов для измерения температур (обсуждаемого ниже в этой главе). Если изотопные составы двух сосуществующих соединений известны, то можно вычислить значение Δ и оценить температуру [113], при которой фракционирование между двумя соединениями будет иметь величину, равную найденному значению Δ .

Неравновесные химические процессы. Выше предполагалось, что между рассматриваемыми соединениями существует изотопное равновесие. Это обычно справедливо для осадков, выпадающих из раствора как продукты неорганических процессов, но часто не оправдывается для реакций, включающих биологические системы. Когда равновесие отсутствует, процесс фракционирования изотопов называется *кинетическим изотопным эффектом*. Сущность этого эффекта заключается в следующем: сила химической связи, измеряемая энергией, которая должна быть затрачена для разрыва связи, у разных изотос-

пов различна из-за различия способов колебания молекул. В CO_2 , например, связь $^{12}\text{C}-\text{O}$ слабее, чем связь $^{13}\text{C}-\text{O}$ (^{12}C является обычным изотопом углерода; ^{13}C — стабильный изотоп, один атом которого приходится в среднем на 90 атомов ^{12}C). В химической реакции, в ходе которой разрывается связь $\text{C}-\text{O}$ (например, в процессе фотосинтеза), энергия активации (гл. 6) всей реакции определяется главным образом энергией, необходимой для разрыва связи $\text{C}-\text{O}$. Следовательно, энергия активации реакции ниже для связей $^{12}\text{C}-\text{O}$, чем для связей $^{13}\text{C}-\text{O}$. Скорость реакции связана с энергией активации уравнением Аррениуса (уравнение (6.3)):

$$\text{скорость} = A \cdot \exp \left(- \frac{\text{энергия активации}}{RT} \right).$$

Таким образом, молекулы со связями $^{12}\text{C}-\text{O}$ будут реагировать быстрее, чем со связями $^{13}\text{C}-\text{O}$. Органические вещества, производимые в процессе фотосинтеза, будут обогащены ^{12}C (т.е. будут изотопически легче) по сравнению с их источником CO_2 . Например, в океанах растворенные формы CO_2 имеют $\delta^{13}\text{C} \approx 0\text{‰}$, тогда как морское органическое вещество (главным образом фитопланктон) характеризуется величиной $\delta^{13}\text{C}$ около -20‰ . Кинетический изотопный эффект наиболее важен в реакциях, включающих изотопное фракционирование углерода и серы, химия которых при низких температурах определяется биологическими процессами. Направление эффекта всегда таково, что приводит к обогащению легкими изотопами продуктов реакции, тогда как величина эффекта может быть различной. В равновесных процессах фракционирование изотопов между двумя соединениями при данной температуре является постоянным, в неравновесных процессах степень фракционирования может зависеть от скорости реакции, температуры и других факторов среды.

Физические процессы. Фракционирование изотопов может вызываться и физическими процессами. Наиболее важным из них в природных условиях является фракционирование между жидкостью и паром при испарении и конденсации. Давление пара воды, содержащей легкие изотопы (^1H и ^{16}O), выше, чем воды, содержащей более тяжелые изотопы — дейтерий (D) и ^{18}O . Когда жидкая вода находится в состоянии равновесия со своим паром, последний изотопически легче как в отношении D/H , так и $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, чем жидкость, и, следовательно, пар в атмосфере изотопически легче, чем вода в океане.

Если испарение протекает быстро, фракционирование между жидкостью и паром выше, чем в равновесных условиях. Причиной кинетического эффекта являются, вероятно, различные скорости диффузии легких и тяжелых изотопов к поверхности жидкости [75].

$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ и D/H . Основными стабильными изотопами кислорода являются ^{16}O и ^{18}O , а водорода — ^1H (протий) и ^2H , называемый дейтерием и обычно

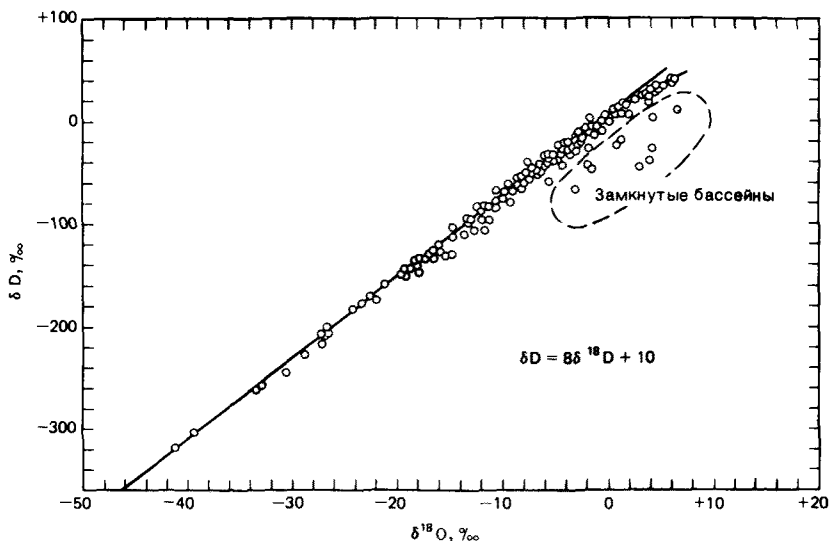
обозначаемый символом D . В гидросфере содержится примерно 1 атом D на 6700 атомов H . О тритии 3H (радиоактивном изотопе водорода) речь пойдет ниже, в соответствующем разделе.

Изотопный состав морской воды по определению шкалы SMOW характеризуется нулевыми величинами $\delta^{18}O$ и δD . Варьирование их в океане незначительно, за исключением мест с большими притоками пресной воды.

Источник вод. Когда водяной пар образуется при испарении морской воды, он имеет изотопный состав около -80‰ для δD и около -9‰ для $\delta^{18}O$. Фракционирование немного возрастает, когда испарение происходит при низких температурах. При конденсации водяного пара в дождевую воду фракционирование имеет обратное направление, т.е. протекает с образованием жидкости изотопически более тяжелой, чем пар. Таким образом, в начале дождя, образовавшегося из паров воды океана, его изотопный состав соответствует величинам δD и $\delta^{18}O$, близким к нулю, так как фракционирование в процессе испарения почти в точности соответствует обратному фракционированию при конденсации.

Но если дождь с $\delta^{18}O = 0\text{‰}$ образуется из паров, имеющих $\delta^{18}O = -9\text{‰}$, то ^{18}O должен селективно удаляться из фазы пара. При последующем выпадении дождя $\delta^{18}O$ пара будет приобретать все большие — по абсолютной величине — отрицательные значения. В связи с тем, что различие между паром и дождевой водой все время остается на уровне около 9‰ , дождь со временем будет все более легким в отношении $\delta^{18}O$. Аналогичным образом идет фракционирование изотопов водорода, поэтому дождь становится постепенно все более легким как в отношении δD , так и $\delta^{18}O$ по мере удаления от своего океанского источника. Величины δD и $\delta^{18}O$ в атмосферных осадках и, следовательно, в пресных водах обычно располагаются вблизи прямой линии $\delta D = 8\delta^{18}O + 10$, показанной на рис. 15.1. Положение точки, соответствующей конкретному дождю, относительно этой линии (*линии метеорных вод*), зависит главным образом от количества осадков, которые выпали со времени, когда воздушная масса покинула океан, до времени данного дождя. В общем, дождь становится все легче по δD и $\delta^{18}O$ по мере удаления от побережья в глубь страны (рис. 15.2) и от экватора в направлении к полюсам. Изотопически наиболее легкие атмосферные осадки приурочены к полюсам, так как почти все пары воды, первоначально находившиеся в воздухе, были удалены в виде осадков раньше, чем воздух достиг полярных районов.

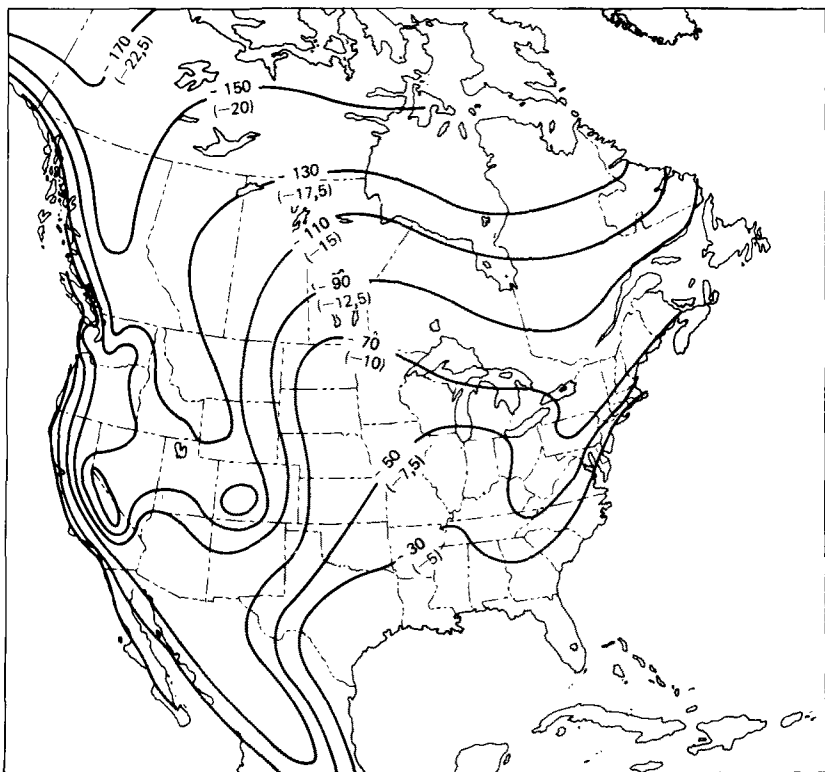
Для идентификации вероятного источника подземных вод можно использовать данные о δD и $\delta^{18}O$ в сочетании с рис. 15.1. При низких температурах на величину δD обычно не влияют реакции с веществом водоносного горизонта. В свою очередь на $\delta^{18}O$ при низких температурах не влияют реакции с силикатами в течение коротких периодов времени (менее 1 млн. лет), но обмен с $CaCO_3$ известняков может вызвать значительный сдвиг величин $\delta^{18}O$ в сторону утяжеления [66]. Следовательно, если точка, отображающая



Р и с. 15.1. Изменения концентраций дейтерия и ^{18}O в реках, озерах, дождевых водах и в снегу (по Крейгу [74]).

изотопный состав некой подземной воды, находится вблизи линии метеорных вод (рис. 15.1) и при этом в положении, аналогичном положению точки для современных атмосферных осадков в данном районе, то вода почти определенно имеет метеорное происхождение. Если она имеет ту же величину δD , что и местные осадки, но несколько тяжелее по отношению к $\delta^{18}\text{O}$, то вода, вероятно, метеорная по происхождению, но изменена благодаря оомени с кальцитом. И наконец, если точка, отвечающая исследуемой воде на графике, располагается вблизи точки для морской воды, а последняя находится вдали от точек, отображающих местные осадки, то она не может рассматриваться как метеорная и, возможно, является коннетной. В связи с перемещением климатических зон осадки во время плейстоцена (от 10 000 до 2 000 000 лет назад) и в третичный период (время перед плейстоценом) отличались циклически по изотопному составу от современных. Таким образом, изотопы могут показывать, что исследуемая вода по происхождению метеорная, но образовалась в геологическом прошлом.

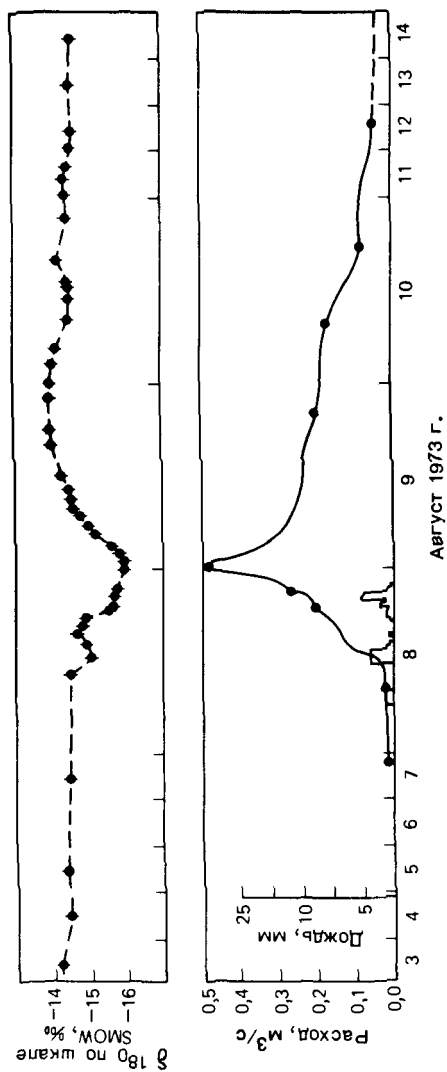
Хотя изотопный состав осадков определенного района примерно постоянен, он варьирует по сезонам и в разных ливневых дождях. Причины изменений связаны с различной историей воздушных масс, с неодинаковыми температурами атмосферы и с разной степенью испарения дождевых капель во время их падения. Это варьирование можно использовать для идентификации сезона наибольшего питания подземных вод, и оно было использовано для



□ и с. 15.2. Изолинии концентрации δD и соответствующих значений $\delta^{18}O$ (в скобках) метеорных водах Северной Америки (по данным из работы Шеппарда и др. [301]).

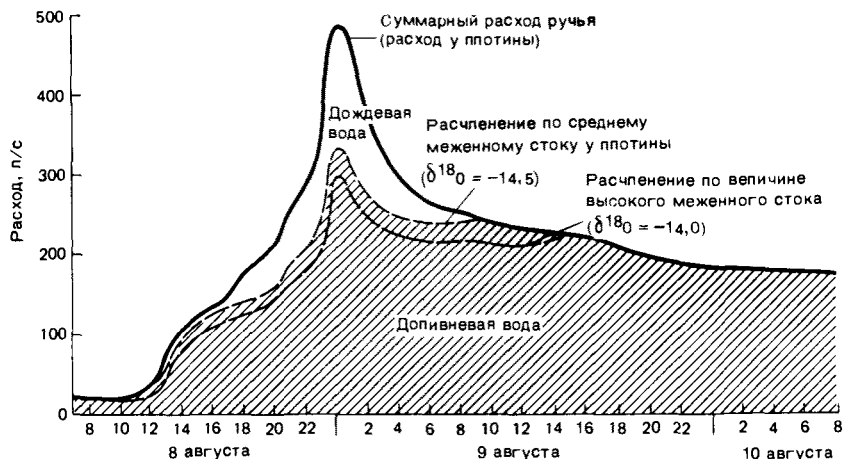
выявления источника поверхностного стока, связанного с отдельными ливнями.

При изучении водосборного баланса реки Уилсон-Крик в Манитобе (Канада) Фриц и др. [115] установили, что местные подземные воды и меженный сток реки имеют $\delta^{18}O \approx -14,5\text{‰}$. В августе 1973 г. прошел ливень, изотопный состав которого был близок к -19‰ . Изменение изотопного состава вод поверхностного стока во время ливня показано на рис. 15.3. Это изменение можно изобразить в виде модели смешения, в которой сток рассматривается как смесь дождевой воды ($\delta^{18}O = -19\text{‰}$) и воды, находившейся в бассейне до ливня ($\delta^{18}O = -14,5\text{‰}$). На основе этого предположения было найдено, что сток во время ливня состоял в основном из доливневой воды (рис. 15.4), а не из воды, поступившей в бассейн в ходе ливня. Подобную информацию трудно получить с помощью физических измерений, тогда как $\delta^{18}O$, являющийся свойством самой воды, можно интерпретировать с меньшей неопреде-



Август 1973 Г.

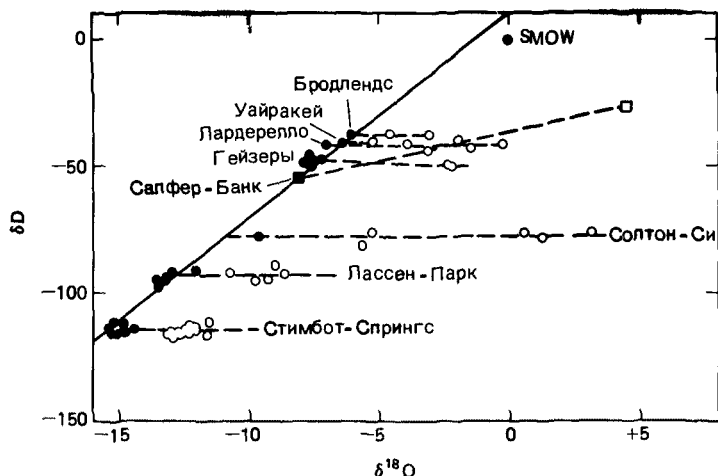
Р и с. 15.3. Изменение количества осадков (самая нижняя кривая), расхода воды и $\delta^{18}O$ в поверхностном стоке во время павня в водосборном бассейне реки Уилсон-Крик (по Фрицу и др. [115]).



Р и с. 15.4. Сток Уилсон-Крик, расчлененный на дождевую воду и доливневой сток по данным по ^{18}O . Пунктирная линия показывает, как сказываются различные предположения об изотопном составе доливневой воды (по Фрицу и др. [115]).

ленностью, чем концентрации отдельных растворенных веществ, источник которых не вполне ясен. Интересно, что вывод из этого исследования: основная масса ливневого поверхностного стока — не дождевая вода, стекающая по поверхности земли, — аналогичен выводу Кеннеди и Малькольма [200], сделанному по данным химических исследований (гл. 8).

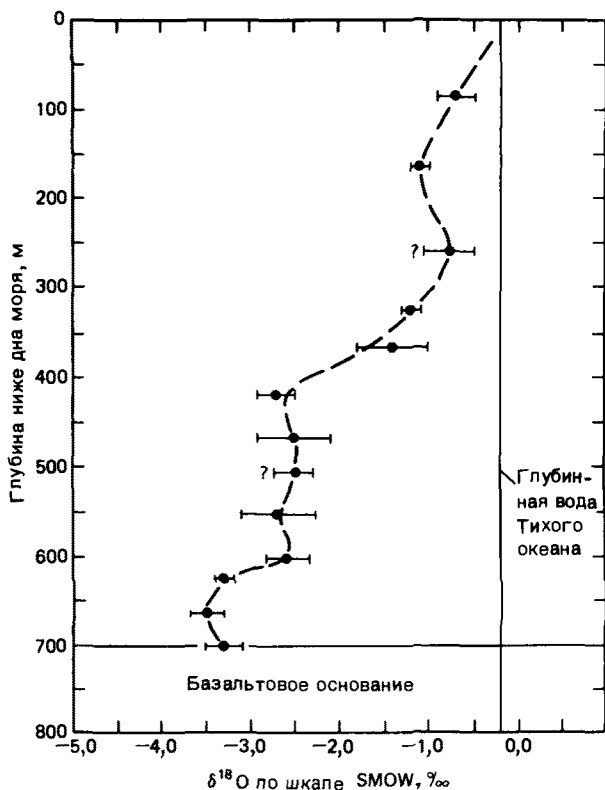
Во многих термальных (горячих) водах содержание дейтерия такое же, как в местных осадках, тогда как $\delta^{18}\text{O}$ тяжелее, чем в осадках (рис. 15.5). По этим данным можно сделать вывод, что воды имеют метеорное происхождение, но их $\delta^{18}\text{O}$ сдвинут вследствие изотопного обмена с породами. Причина сдвига $\delta^{18}\text{O}$, а не δD состоит в том, что породы содержат много кислорода и очень мало водорода. В водонасыщенной породе 50% (или более) всего кислорода системы находится в самой породе, а почти весь водород системы — в воде. В реакции изотопного обмена общая масса каждого изотопа остается неизменной. В геотермальной системе некоторое количество ^{18}O переходит из породы в воду, а некоторое количество ^{16}O — из воды в породу. Порода становится изотопически легче, а вода — изотопически тяжелей. Однако в породе так мало водорода, что никакие изменения δD породы не могут быть достаточно значительными, чтобы сбалансировать существенное изменение δD воды. Клейтон и др. [66] на основании аналогичных рассуждений пришли к заключению, что вода рассолов некоторых нефтяных месторождений имеет метеорное происхождение. Величины их δD были сходны с δD современных (в некоторых случаях плейстоценовых) поверхностных вод районов этих месторождений, а величины $\delta^{18}\text{O}$ обычно тяжелее, чем современные поверхностные воды указанных районов, что интерпретировалось как результат изотопного обмена с кальцитом известняков.



Р и с. 15.5. Значения δD и $\delta^{18}O$ в образцах термальных (светлые кружки) и местных метеорных вод (темные кружки) ряда районов (по Эллису и Махону [101]).

Взаимодействие вода – порода. Выше упоминалось, что взаимодействие между метеорной водой и известняком обычно вызывает увеличение $\delta^{18}O$ воды. Известняки формировались, как правило, в условиях приблизительного изотопного равновесия с морской водой при температурах ниже $20^\circ C$. Метеорные воды имеют $\delta^{18}O$ ниже, чем морская вода, а температуры водоносных горизонтов часто превышают первоначальную температуру образования известняка. В результате разницы в $\delta^{18}O$ и температуры перекристаллизация кальцита в водоносном горизонте приводит к переходу ^{16}O в кальцит, а ^{18}O в воду. Величина сдвига $\delta^{18}O$ воды зависит помимо температуры и первоначального изотопного состава от соотношения масс воды и реакционно-способного кальцита. Если вода движется по водоносному горизонту быстро, то эффективное соотношение воды и кальцита будет, по-видимому, высоким, поэтому сдвиг $\delta^{18}O$ воды должен быть низким. И наоборот, если вода почти неподвижна, эффективное отношение вода/порода будет низким, а изотопный сдвиг ^{18}O воды, вероятно, более значительным.

Когда изотопный обмен происходит между силикатами и водой при низких температурах, вместо перекристаллизации важное значение приобретает превращение одной твердой фазы в другую. Рассмотрим воду в порах породы, содержащей в своем составе полевой шпат. Если полевой шпат не подвергается изменению, $\delta^{18}O$ воды также не изменяется. В том случае, когда он превращается в глинистый минерал, последний формируется при наличии изотопного равновесия с водой, а это влечет за собой сдвиг $\delta^{18}O$ воды. Величину этого сдвига иногда можно использовать для оценки полноты реакции. На-



Р и с. 15.6. $\delta^{18}\text{O}$ поровых вод со станции 323 Проекта глубоководного морского бурения. Общее снижение значения $\delta^{18}\text{O}$ (площадь между кривой и линией глубинной воды Тихого океана) можно использовать для оценки имевшей место реакции (по Лоренсу и др. [220]).

пример, в керне осадка, отобранного по Проекту глубоководного морского бурения вблизи Антарктиды, $\delta^{18}\text{O}$ поровых вод снижалась с глубиной (рис. 15.6). Лоренс и др. [220] показали, что это обеднение было связано с превращением вулканического материала ($\delta^{18}\text{O}$ от +6 до +10‰) в смектит ($\delta^{18}\text{O}$ от +20 до +25‰) и что изменение вулканогенного основания осадков внесло свою долю в снижение $\delta^{18}\text{O}$ поровых вод.

В зонах выветривания отношение массы воды к измененной породе обычно велико (под массой воды в этом контексте понимается суммарное количество воды, протекающей через зону выветривания, а не ее количество в данный момент), поэтому глинистые минералы и гидроокислы, образующиеся в процессе выветривания, обычно находятся в изотопном равновесии с местной метеорной водой [219].

Изотопная геотермометрия. Когда два кислородсодержащих соединения находятся в изотопном равновесии, фракционирование между ними (Δ) является только функцией температуры:

$$\delta^{18}\text{O}_A = \delta^{18}\text{O}_B + \Delta.$$

Если А и В — два минерала, которые образовались совместно в условиях изотопного равновесия и если ни один из них не подвергался последующему изотопному обмену, то измерение $\delta^{18}\text{O}_A$ и $\delta^{18}\text{O}_B$ позволяет определить равновесную температуру. При этом не нужно ничего знать о флюиде, из которого образовались минералы.

В низкотемпературных средах (почвы, океаны, обычные водоносные горизонты) одновременное образование двух минералов в условиях изотопного их равновесия — явление редкое. Наиболее часто образующимся минералом является кальцит. При неорганическом осаждении кальцит обычно находится в изотопном равновесии с раствором. Когда он осаждается организмами, он иногда может находиться в равновесии с раствором, а в других случаях нет — в зависимости от физиологии организмов, участвующих в этом процессе. Карбонаты, образующие раковины, включаются, как правило, в физиологические процессы раньше, чем они осаждаются в виде кальцита, поэтому не удивительно, что сами эти процессы иногда вызывают фракционирование.

Когда кальцит осаждается в океане, одновременно с ним не происходит осаждения сопутствующих минералов, находящихся в изотопном равновесии с той же самой водой (попытки использовать в качестве второго минерала кремнезем и фосфаты оказались безуспешными). Большое число "палеотемпературных" измерений было сделано на основе определения $\delta^{18}\text{O}$ древних кальцитовых раковин (одна фаза) и предполагаемой величины $\delta^{18}\text{O}$ морской воды (другая фаза). На этой основе были опубликованы кривые, показывающие изменения температуры океана на протяжении десятков миллионов лет.

Основной источник неопределенности в этом подходе — изотопный состав древней морской воды. Выше в этой главе указывалось, что атмосферные осадки в полярных районах изотопически очень легкие (низкие $\delta^{18}\text{O}$). Ледяные покровы просто аккумулировали атмосферные осадки, и поэтому они представляют собой большую массу изотопически легкой воды. Изотопный состав всей гидросферы постоянен или изменяется во времени очень медленно. Поэтому при наличии больших ледяных покровов морская вода должна быть изотопически более тяжелой. Изучение изотопного состава раковин показывает, что во время ледниковых максимумов величины $\delta^{18}\text{O}$ выше, чем во время ледниковых минимумов. Это можно объяснить следующим:

1. Изотопный состав морской воды постоянен, но температуры ниже (абсолютная величина Δ увеличивается при снижении температуры).
2. Температура морской воды постоянна, но изотопный ее состав изменяется из-за перехода ^{16}O в ледяные покровы.

3. Возможна комбинация двух указанных эффектов.

Сейчас общепризнано, что существенны оба эффекта, однако отмечается некоторая несогласованность мнений об относительной значимости каждого из них. Нет уверенности, что в течение продолжительных периодов времени, когда оледенение было относительно небольшим, изотопный состав морской воды оставался постоянным. Изотопный состав гидросферы, по-видимому, контролируется балансом низко- и высокотемпературных реакций в центрах спрединга океанического дна (см. гл. 10) и реакций метаморфизма в зонах субдукции (неопубликованные данные Лоренса). Не совсем ясно, были ли относительные скорости этих процессов и, следовательно, изотопный состав морской воды постоянными во времени.

$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$. Величина $\delta^{13}\text{C}$ растворенных форм карбонатной системы (главным образом HCO_3^-) в океане близка к 0‰ , а атмосферной CO_2 — к -7‰ . Фотосинтез вызывает фракционирование в пределах $15 - 20\text{‰}$, так что средняя $\delta^{13}\text{C}$ морского планктона близка к -20‰ , а наземных растений — к -25‰ . Для CO_2 в почвенном воздухе (в основном биогенной) характерна величина около -20‰ . $\delta^{13}\text{C}$ метеорных вод обычно имеет отрицательный знак, но ее величина в разных пробах различна. Карбонатные минералы, образовавшиеся в океанах, имеют значения $\delta^{13}\text{C}$, близкие к нулю.

Величина $\delta^{13}\text{C}$ в подземных водах определяется $\delta^{13}\text{C}$ инфильтрационных вод, а также получением или потерей углерода во время движения воды по водоносному горизонту. Имеется несколько возможных источников углерода:

1. Растворение кальцита, арагонита или доломита известняков, которое сопровождается обогащением воды относительно тяжелым углеродом.

2. Окисление органического вещества, приводящее к поступлению в воду относительно легкого углерода.

3. Перенос газообразной CO_2 из почвенной атмосферы, который также способствует обогащению относительно легким углеродом.

Вода может утрачивать углерод при осаждении карбонатных минералов или при потере газообразной CO_2 . Исчерпывающее обсуждение процессов, влияющих на $\delta^{13}\text{C}$ подземных вод, проведено в работе Уигли и др. [343]. Пламмер [271] использовал химические и изотопные данные для идентификации реакций, определяющих химическую эволюцию воды во Флоридском водоносном горизонте, и особо показал, что CO_2 почвенной зоны мигрирует через вадозную зону в подземные воды.

В основном $\delta^{13}\text{C}$ используется для идентификации источников углерода; он особенно ценен, когда нужно провести различие между углеродом, происходящим из органического вещества (легким), и углеродом карбонатных минералов (тяжелым). Изотопы углерода очень полезны также при выяснении происхождения вторичных карбонатных минералов. Они не используются при определении температуры, так как в природе нет соответствующего равновесного фракционирования.

$^{34}\text{S} / ^{32}\text{S}$. Наиболее значительное природное фракционирование серы имеет место между окисленной (сульфат) и восстановленной (H_2S , сульфидные минералы) серой. Это фракционирование является примером кинетического изотопного эффекта в сложных, многоступенчатых биологических процессах. Величина Δ изменяется в зависимости от скорости восстановления сульфатов и различных биохимических факторов [197]. Сульфат в современной морской воде имеет $\delta^{34}\text{S}$ около $+20\text{‰}$; $\delta^{34}\text{S}$ пирита в современных морских осадках изменяется в широких пределах, от $+4$ до -35‰ [134]. Этот диапазон частично объясняется изменением фактора фракционирования, а частично тем, что пирит не образуется в нормальной морской воде. Он формируется из поровых вод донных осадков, в которых $\delta^{34}\text{S}$ сульфатов прогрессивно возрастает по мере избирательного перехода ^{32}S в твердую фазу.

Изотопы серы чаще используются при изучении происхождения растворов, из которых в прошлом осаждались сульфидные или сульфатные минералы, и реже при исследовании современных вод. Например, $\delta^{34}\text{S}$ гипса, образовавшегося из морской воды в минувшие 600 млн. лет или более, значительно варьирует, что указывает на изменение $\delta^{34}\text{S}$ сульфатов морской воды. Это предположительно означает, что соотношение серы, удалявшейся в форме сульфатов и пирита, систематически изменялось, оказывая важное воздействие на баланс кислорода [126, 169, 65]. В настоящее время использование изотопов серы имеет наибольшее значение, вероятно, при установлении генезиса гидротермальных рудных месторождений.

При исследовании современных вод $\delta^{34}\text{S}$ можно использовать для распознавания различных источников серы, будь то морская соль или атмосферное загрязнение дождевой воды [198], источники питания или загрязнения подземных вод [172]. Однако в гидрологических исследованиях изотопы серы используются редко.

$^{15}\text{N} / ^{14}\text{N}$. Атмосферный азот содержит около одного атома стабильного изотопа ^{15}N на 273 атома ^{14}N . Процессы фракционирования азота происходят в ходе различных биохимических реакций, включающих азот; они сложны и недостаточно изучены [308]. Изотопы азота были использованы для идентификации его источников, особенно антропогенных, в природных водах (например, работа Крейтлера и Джонса [210]). Интерпретация полученных при этом результатов в определенной мере противоречива.

РАДИОАКТИВНЫЕ ИЗОТОПЫ

Кинетика радиоактивного распада и представление о периоде полураспада обсуждались в гл. 6.

Тритий. Тритий (^3H или T) имеет период полураспада 12,3 года. В естественных условиях он образуется в атмосфере при взаимодействии космических лучей с азотом и кислородом, но значительно более существенным для прове-

денных в настоящее время исследований источником трития явились испытания термоядерного оружия в атмосфере в период с 1952 по 1969 г. Естественное ("добомбовое") содержание трития в дождевой воде составляло около 10 ТЕ (одна ТЕ (тритиевая единица) = 1 атом Т на 10^{18} атомов Н). Число это не очень точно, так как до начала испытаний было проведено мало измерений. В 1960-е годы содержание трития в дождевой воде возросло до величин, превышающих 10^3 ТЕ, а сейчас обычно находится в пределах 50 – 100 ТЕ.

Химические процессы незначительно влияют на содержание трития в подземных водах. Наиболее важным использованием трития в геохимических исследованиях является разграничение вод, проникших в водоносный горизонт до 1953 г. (добомбовая вода) и находившихся в контакте с атмосферой после 1953 г. Добомбовая вода не содержит тритий в количествах, обнаруживаемых с помощью обычных методов; содержание его в водах, образовавшихся после 1953 г., высоко. Так как источник трития не единственный, а его судьба при возможном смешении вод не ясна, то тритий не используется в качестве стандартного метода определения возраста.

Свойства трития делают его полезным при изучении смешения вод в верхних слоях океана [293] и в озерах [182]. Например, по данным Имбодена и др., вертикальное распределение трития в озере Тахо было почти однородным, что указывает на полный водообмен и смешение, имевшие место незадолго до отбора проб.

^{14}C . Подобно тритию радиоуглерод образуется в атмосфере при взаимодействии космических лучей с азотом; он также появился в больших количествах после испытания ядерного оружия. В отличие от трития ^{14}C имеет период полураспада 5730 лет, что позволяет определять возраст вод до 50 000 лет. Образовавшийся в атмосфере ^{14}C переносится осадками на земную поверхность, где включается в биомассу или попадает в водную массу озер, океана и подземных вод. ^{14}C подвергается радиоактивному распаду (до ^{14}N), поэтому после его изоляции от атмосферы количество ^{14}C снижается со временем в соответствии с уравнением

$$(^{14}\text{C})_t = (^{14}\text{C})_0 \cdot e^{-kt},$$

где $(^{14}\text{C})_t$ – содержание ^{14}C в момент времени t , $(^{14}\text{C})_0$ – его содержание в начальный момент $t = 0$, k – константа распада, связанная с периодом полураспада $T_{1/2}$ уравнением

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}.$$

Для определения времени, минувшего с момента, когда вода находилась последний раз в контакте с атмосферой, необходимо знать концентрацию $(^{14}\text{C})_0$. Это содержание определяется по годичным кольцам деревьев для последних 7000 лет. В связи с тем что нет точного метода для оценки содер-

жания ^{14}C при возрасте более 7 000 лет, обычно произвольно его принимают за величину постоянную. Так возникла шкала времени "в годах ^{14}C ", которые могут отличаться от астрономических лет.

Скорость течения подземных вод. Имеются некоторые осложнения в поведении ^{14}C во время питания подземных вод, поэтому "абсолютный" возраст последних не может быть определен надежно. Однако если концентрация ^{14}C измерена в нескольких точках по линии теча в пределах одного водоносного горизонта, то можно определить разницу в возрасте между точками и, следовательно, скорость течения. Однако растворение карбонатных минералов или окисление органического вещества в пределах водоносного горизонта может "состарить" или "умертвить" (сделать неопределимым ^{14}C) углерод воды, что ведет к завышению ее возраста. Поступление углерода из этих источников иногда можно оценить по результату измерения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ и химическим данным [340, 343], после чего можно внести поправки. Другим осложнением является смешение вод. Низкое содержание ^{14}C может означать, что мы имеем дело с относительно "старой" водой или что она является смесью относительно "молодой" и "мертвой" воды. Данные измерений ^{14}C можно интерпретировать как показатель возраста вод только там, где смешение незначительно.

Циркуляция в океанах. В гл. 10 упоминалось, что время циркуляции или "перемешивания" в океанах составляет около 1 000 лет. Эта цифра основана на измерениях концентрации ^{14}C . ^{14}C непосредственно проникает из атмосферы в поверхностные слои воды. Когда вода погружается у полюсов на глубину, она изолируется от атмосферы, а концентрация ^{14}C в ней со временем постепенно уменьшается. Таким образом, можно вычислить время, минувшее с момента, когда данная масса воды в последний раз была в контакте с поверхностью океана, хотя интерпретация данных измерения ^{14}C осложняется смешением в самом океане и переносом углерода падающими твердыми частицами. Эти вопросы детально обсуждены в работе Брокера [53].

Радон-222. Распад урана и тория до свинца является одним из наиболее широко используемых в геологии методов определения возраста, но он непосредственно неприменим в гидрологии. Однако при изучении природных вод, особенно океанографическом, были использованы некоторые промежуточные продукты распада. Один из примеров — использование радона-222 для изучения турбулентной диффузии в океане [54] и озерах [181]. Радон-222 получается при распаде радия-226, который в свою очередь является продуктом распада урана-238. Радон-222 — это газ, и когда он образуется в осадке, то диффундирует в расположенную выше воду. Он имеет период полураспада 3,8 сут, поэтому его концентрация снижается с удалением от осадка. Профиль радона-222 над осадком зависит от скорости, с которой он переносится в воде вверх посредством турбулентной диффузии. Если скорость турбулентной диффузии мала, то профиль прижимается к осадку; при большой скорости радон, прежде чем

исчезнуть, будет перенесен от осадка на большие расстояния. Знания скоростей переноса вблизи поверхности осадка важны в связи с тем, что этими скоростями определяется скорость поступления питательных и других веществ из осадка в воду.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Faure G.*, 1977. Principles of Isotope Geology. Wiley, New York, 464 pp.
- Garlick G.D.*, 1974. The stable isotopes of oxygen, carbon and hydrogen in the marine environment. In *The Sea*, Vol. 5, ed. *E.D. Goldberg*, Wiley-Interscience, New York, pp. 393 – 425.
- O'Neil J.R.*, 1979. Stable isotope geochemistry of rocks and minerals. In *Lectures in Isotope Geology*, ed. *E. Jüger and J.C. Hunziker*, Springer-Verlag, New York, pp. 236 – 263.
- Pearson F.J., Jr. and T.B. Coplen*, 1978. Stable isotope studies of lakes. In *Lakes – Chemistry, Geology, Physics*, ed. *A. Lerman*, Springer-Verlag, New York, pp. 325 – 339.

Стандартное состояние (25°C, 1 атм). Термодинамические данные для некоторых наиболее распространенных веществ

Эти данные были выбраны из различных литературных источников, и их достоверность для разных веществ неодинакова. Они не были полностью проверены на согласованность, поэтому читатель должен оценить надежность первоначальных источников, прежде чем использовать данные для решения серьезных проблем. Проблему согласованности можно проиллюстрировать следующим образом: если растворимость кварца и константы диссоциации кремневой кислоты определены точно, то свободные энергии H_4SiO_4 , H_3SiO_4^- и $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ могут быть очень точно вычислены по свободным энергиям кварца и воды (именно так определены свободные энергии этих веществ). Предположим, однако, что получена более точная и несколько отличающаяся величина свободной энергии кварца. Если эту новую величину использовать в сочетании со старыми величинами для H_4SiO_4 , H_3SiO_4^- и $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, то термодинамические данные не будут согласованы с данными по растворимости. Поэтому величины свободных энергий растворенных веществ должны быть изменены в соответствии с новой величиной для кварца. Поскольку в литературе непрерывно появляются новые термодинамические данные для отдельных веществ, согласованность между ними может быть проблематичной.

Единицы, используемые здесь, основаны на калориях и стандартном состоянии (25°C, 1 атм), так как эта система чаще всего используется в геохимии. В последних публикациях в качестве единицы энергии иногда используется джоуль (1 кал = 4,1840 Дж), а стандартное состояние определяется как 1 бар или 10^5 Па (1 атм = 1,01325 бар = 101325 Па).

Данные о свободных энергиях многих веществ, имеющиеся в литературе, здесь не приведены. Кроме того, существует метод [318] для оценки свободных энергий Гиббса любых слоистых силикатов (глинистых минералов) по их химическому составу.

Данное приложение перед самой публикацией книги подверглось некоторому пересмотру, вследствие чего в ряде случаев "лучшие" значения, приведенные в приложении, отличаются от значений, использованных в тексте. Последние в приложении заключены в скобки.

Вещество	ΔG_f° , ккал/моль	ΔH_f° , ккал/моль	S° , кал/моль · град	Источ- ник
<i>Газы</i>				
CH ₄ (метан)	-12,13	-17,88	44,49	1
CO	-32,78	-26,42	47,22	1
CO ₂	-94,25	-94,05	51,07	2
H ₂ O (газ)	-54,63	-57,80	45,10	1
H ₂ S	-8,02	-4,93	49,16	1
NH ₃	-3,94	-11,02	45,97	1
SO ₃	-88,69	-94,58	61,34	1
SO ₂	-71,75	-70,94	59,30	1
<i>Жидкости</i>				
H ₂ O	-56,69	-68,32	16,71	2
<i>Растворенные вещества (ионы)</i>				
Al ³⁺	-116,	-127	-76,9	1
	-116,97	-126,91	-73,61	15
Al(OH) ₂ ⁺	-216,1			3
Al(OH) ₂ ²⁺	-165,9			1
Al(OH) ₄ ⁻	-311,3			3
Ba ²⁺	-134,02	-128,50	2,3	4
Ca ²⁺	-132,30	-129,74	-12,7	4
	(-132,35)			
Ca(OH) ⁺	-171,72			5
CaHCO ₃ ⁺	-274,38			5
CaCO ₃ ⁰	-262,93			5
CaSO ₄ ⁰	-312,84			5
CaHPO ₄ ⁰	-397,53			6
H ₂ CO ₃	-148,94	-167,22	44,8	1
HCO ₃ ⁻	-140,26	-165,39	21,8	1
CO ₃ ²⁻	-126,17	-161,84	-13,6	1
Cl ⁻	-31,38	-39,93	13,56	2
F ⁻	-67,34	-80,15	-3,15	4
HF ⁰	-71,68	-76,97	22,09	4
Fe ²⁺	-18,85	-21,3	-32,9	7
	(-20,3)			
Fe(OH) ⁺	-66,3	-77,6	-7	7
	(-64,2)			
Fe(OH) ₃ ⁻	-147,0			7
Fe ³⁺	-1,1	-11,6	-75,5	7
	(-2,52)			
Fe(OH) ₂ ²⁺	-54,83	-69,5	-34	7
Fe(OH) ₂ ⁺	-104,7			7
FeCl ₂ ²⁺	-34,4	-43,1	-27	7
HFeO ₂ ⁻	-90,3			7
K ⁺	-67,51	-60,27	24,15	2
KSO ₄ ⁻	-246,11			8

Вещество	ΔG_f° , ккал/моль	ΔH_f° , ккал/моль	S° , кал/моль · град	Источ- ник
Mg ²⁺	-108,7	-111,58	-33,0	4
MgOH ⁺	-149,8			4
MgSO ₄ ⁰	-289,2			5
MgCO ₃ ⁰	-239,6			5
MgHPO ₄ ⁰	-373,7			5
MgHCO ₃ ⁺	-250,6			5
Mn ²⁺	-54,5	-52,8	-17,6	7
MnOH ⁺	-96,8	-107,7	-4	7
Mn(OH) ₃ ⁻	-177,9			7
MnO ₄ ⁻	-106,9	-129,4	45,7	7
NH ₄ ⁺	-18,97	-31,67	27,1	1
NH ₄ OH ⁰	-63,04	-87,51	43,3	1
NO ₂ ⁻	-8,9	-25,0	33,5	1
NO ₃ ⁻	-26,61	-49,56	35,0	1
Na ⁺	-62,59	-57,43	13,96	2
NaHCO ₃ ⁰	-202,56			8
NaCO ₃ ⁻	-190,54			8
NaSO ₄ ⁻	-241,38			5
OH ⁻	-37,60	-54,98	-2,56	2
H ₃ PO ₄ (жидк)	-273,10	-307,92	37,8	1
H ₂ PO ₄ ⁻	-260,17	-309,82	21,6	1
HPO ₄ ²⁻	-260,34	-308,83	-8,0	1
PO ₄ ³⁻	-243,5	-305,3	-53	1
H ₂ S (жидк)	-6,66 (-6,54)	-9,5	29	1
HS ⁻	2,88 (3,01)	-4,2	15,0	1
S ²⁻	20,5 (21,96)	7,9	-3,5	1
HSO ₃ ⁻	-126,15	-149,67	33,4	1
SO ₃ ²⁻	-116,3	-151,9	-7	1
HSO ₄ ⁻	-180,69 (-179,94)	-212,08	31,5	1
SO ₄ ²⁻	-177,97 (-177,34)	-217,32	4,8	1
H ₄ SiO ₄	-312,6	-348,3	45,1	9
H ₃ SiO ₄ ⁻	-299,1	-342,1	20,7	9
H ₂ SiO ₄ ²⁻	-283,1			9
Si ²⁺	-133,71	-130,45	-7,8	4
<i>Окислы и гидроокислы</i>				
Al ₂ O ₃ (корунд)	-374,82	-397,14	12,18	10
	-378,16	-400,50	12,17	11
AlO(OH) (бёмит)	-217,25	-235,08	11,58	10
	-219,50	-237,34	11,58	11
AlO(OH) (диаспор)	-218,40	-237,17	8,43	10
	-220,36	-239,15	8,43	11

Вещество	ΔG_f° , ккал/моль	ΔH_f° , ккал/моль	S° , кал/моль · град	Источ- ник
Al(OH) ₃ (гибсит)	-276,17	-309,07	16,75	10
	-276,03	-309,07	16,36	11
Ca(OH) ₂ (портландит)	-214,72	-235,68	20,03	11
Fe(OH) ₂	-116,3	-136,0	21	7
Fe ₃ O ₄ (магнетит)	-242,57	-267,25	34,83	10
	-242,01	-266,66	34,93	11
Fe ₂ O ₃ (гематит)	-178,16	-197,72	20,94	10
	-177,51	-197,09	20,89	11
FeO(OH) (гётит)	-116,77	-133,68	14,43	11
Fe(OH) ₃ аморфный	-166,5	-196,7	25,5	7
	(-166,0)			
MgO (периклаз)	-136,09	-143,80	6,44	10
Mg(OH) ₂ (брусит)	-199,65	-221,39	15,09	10
MnO ₂ (пирроюзит)	-111,2	-124,3	12,68	11
MnO ₂ (бирнессит)	-108,3			12
Mn ₂ O ₃ (бикобинит)	-210,6	-229,2	26,4	11
Mn ₃ O ₄ (гаусманит)	-306,6	-331,7	36,8	11
MnO(OH) (манганит)	-133,3			12
Mn(OH) ₂ (пирохроит)	-147,34			12
SiO ₂ (квартц)	-204,65	-217,65	9,88	10
	-204,66	-217,66	9,91	11
SiO ₂ аморфный	-202,89	-214,57	11,34	10
Карбонаты				
CaCO ₃ (кальцит)	-270,10	-288,77	22,15	10
	-269,80	-288,57	21,92	11
CaCO ₃ (арагонит)	-269,88	-288,72	21,56	10
	-269,55	-288,58	21,03	11
MgCO ₃ (магнезит)	-245,66	-265,63	15,70	10
	-246,05	-266,08	15,56	11
CaMg(CO ₃) ₂ (доломит)	-517,98	-556,85	37,09	10
	-516,65	-555,56	37,09	11
FeCO ₃ (сидерит)	-159,34	-176,14	25,1	11
	(-161,1)			
MnCO ₃ (родохрозит)	-195,0	-212,5	23,9	11
SrCO ₃ (стронцианит)	-271,9	-291,3	23,2	11
BaCO ₃ (витерит)	-270,6	-289,4	26,8	11
NaHCO ₃ (нахюлит)	-203,6	-226,5	24,4	8
NaHCO ₃ · Na ₂ CO ₃ · 2H ₂ O (трона)	-570,4			8
Сульфиды				
FeS ₂ (пирит)	-38,3	-41,0	12,65	11
FeS (пирротин, троилит)	-24,22	-24,13	14,42	11
	(-24,3)			
FeS (макинавит)	-22,3			5
FeS аморфный	-21,3			5

Вещество	ΔG_f° , ккал/ моль	ΔH_f° , ккал/ моль	S° , кал/ моль · град	Источ- ник
Fe_3S_4 (грейгит)	-69,4			5
MnS (алабадин)	-52,1	-51,1	18,69	11
<i>Сульфаты</i>				
CaSO_4 (ангидрит)	-315,89	-342,8	25,5	11
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс)	-429,54	-483,42	46,40	11
SrSO_4 (цестин)	-320,5	-347,3	28,2	11
BaSO_4 (бәрит)	-325,6	-352,1	31,6	11
Na_2SO_4 (тенардит)	-303,5	-331,7	35,75	11
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (мирабилит)	-871,5	-1034,2	141,5	11
<i>Фосфаты</i>				
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (гидроксиплатит)	-1514,9	-1606,5	93,3	11
$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (штрангит)	-397,45	-451,3	40,9	11
<i>Хлориды</i>				
NaCl (галит)	-91,83	-98,29	17,24	11
KCl (сильвин)	-97,65	-104,32	19,74	11
<i>Силикаты</i>				
Fe_2SiO_4 (фаялит)	-330,23	-354,12	35,45	10
Mg_2SiO_4 (форстерит)	-491,56	-520,00	22,75	10
FeSiO_3 (ферросилит)	-267,16	-285,63	22,6	10
MgSiO_3 (энстатит)	-348,93	-369,69	16,2	10
$\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ (диопсид)	-724,00	-765,60	34,2	10
$\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ (антофиллит)	-2715,43	-2888,75	128,6	10
$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ (тремолит)	-2770,69	-2944,48	131,19	10
KAlSi_3O_8 (калиевый полевой шпат)	-895,37 -894,44	-949,19 -948,30	51,13 51,20	10 11
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (альбит)	-886,31 -887,12	-939,68 -940,52	49,51 49,57	10 11
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (анортит)	-954,3 -960,15	-1007,77 -1014,11	49,1 47,63	10 11
$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (анепцим)	-738,10 -738,94	-790,19 -791,07	56,0 56,03	10 11
$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ломонит)	-1597,04	-1728,88	116,1	10
$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (вайрацит)	-1447,65	-1579,55	105,1	10
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (каолинит)	-905,61 -908,07	-982,22 -984,73	48,53 48,53	10 11
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (галлуазит)	-903,61	-980,28	48,52	11
$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (серлантин)	-964,87	-1043,12	52,9	10
$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (пирофиллит)	-1256,00	-1345,31	57,2	10

Вещество	ΔG_f° , ккал/моль	ΔH_f° , ккал/моль	S° , кал/моль · град	Источ- ник
	-1259,41	-1348,78	57,22	11
$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ (тепльк)	-1320,19	-1410,92	62,34	10
$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$	-1336,30	-1427,41	68,8	10
(мусковит)	-1338,59	-1428,48	73,23	11
$NaAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$	-1326,01	-1416,96	66,4	10
(перагонит)				
$KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$	-1396,19	-1488,07	76,1	10
(флогопит)				
$KFe_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$	-1147,16	-1232,20	95,2	10
(аннит)				
$Mg_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8$	-1961,70	-2116,96	111,2	10
(хлорит (куинохлор))				
$Mg_4Si_8O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$	-2211,19	-2418,00	146,6	10
(сепиолит)				
$Na_{0,33}Al_{2,33}Si_{3,67}O_{10}(OH)_2$	-1277,76			13
(натриевый бейдеплит)				
$Ca_{0,167}Al_{2,33}Si_{3,67}O_{10}(OH)_2$	-1279,24			13
(кальциевый бейдеплит)				
$NaSi_7O_{13}(OH)_3$ (магадит)	-1589,85			14
$MnSiO_3$ (родонит)	-297,1	-315,3	24,5	11

ЛИТЕРАТУРНЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Wagman et al. (1968)
2. CODATA (1976)
3. Reesman et al. (1969)
4. Parker et al. (1971)
5. Berner (1971)
6. Sillen and Martell (1964)
7. Wagman et al. (1969)
8. Garrels and Christ (1965)
9. Сопоставление данных о растворимости со свободной энергией кварца дано Хелгесоном и др. [157].

(Источники 10 и 11 представляют собой две недавние работы с критической оценкой существующих данных. Каждая из них имеет самостоятельное значение, но они не соответствуют друг другу. Значения из источника 10 были использованы в текстовых примерах.)

10. Helgeson et al. (1978)

11. Robie et al. (1978)
12. Bricker (1965)
13. Принято допущение, что природные воды в гранитных породах стремятся к равновесию с каолинитом и бейделлитом (гл. 7 и 8). Сопоставление состава со свободной энергией каолинита дано по источнику 10.
14. Перечисленные здесь данные для H_4SiO_4 взяты по Брикеру [47].
15. Hemingway and Robie (1977)

Толковый словарь геологических терминов

- Алевролит** — сцементированная порода, наиболее крупные зерна которой имеют размеры илистых частиц (от 0,002 — 0,004 до 0,06 мм).
- Альбит** — натриевый конечный член изоморфного ряда плагиоклазов, формула $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. Обычный минерал гранитных и метаморфических пород.
- Амфиболит** — в целом сильнометаморфизованная порода с высоким процентным содержанием амфибола, обычно роговой обманки. Амфиболиты часто представляют собой метаморфизованные базальты.
- Амфиболы** — группа железомagneзиальных минералов магматических пород среднего состава (типа диоритов и андезитов), а также метаморфических пород. Химическая формула $\text{A}_{2-3}\text{B}_5(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{11}(\text{OH})_2$, где А — в основном Mg, Fe^{2+} , Ca или Na, В — преимущественно Mg, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al. Многим минералам этой группы присвоены собственные названия; наиболее известный представитель — роговая обманка.
- Анальцит** — минерал группы цеолитов, приблизительная формула $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Из катионов анальцит содержит лишь Na и характеризуется по сравнению с другими цеолитами низким значением отношения Si/Al, невысоким содержанием H_2O и высокой термической устойчивостью.
- Андезин** — средний член изоморфного ряда плагиоклазов, содержание альбитовой составляющей 70 — 50%, анортитовой 30 — 50%.
- Андезит** — вулканическая порода среднего состава (по химическому составу промежуточная между риолитом и базальтом), обычно состоящая из плагиоклаза (андезина) и либо роговой обманки и биотита, либо пироксена. Андезит — тонкозернистый аналог диорита.
- Анортит** — кальциевый конечный член изоморфного ряда плагиоклазовых полевых шпатов, формула $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.
- Апатиты** — группа минералов, состоящих в основном из фосфата кальция и некоторых других анионов, формула $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH}, 1/2\text{CO}_3)$. Апатит — обычный аксессуарный минерал гранитных

пород и характерный минерал костной и зубной тканей. Часто содержит в виде включений крупные катионы, например уранил.

Аркоз (аркозо-песчаник, содержащий 25 % и более полевых шпатов.

ый песчаник Продукт разрушения гранитных пород.

Базальт — вулканическая (мелкозернистая магматическая) порода, состоящая из кальциевого плагиоклаза и пироксена. Преимущественно темноокрашенная и почти единственная вулканическая порода, образующаяся на дне океанских бассейнов.

Биотит — обыкновенная темная слюда, формула $K(Mg, Fe^{2+})_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$ (гл. 4).

Вадозный — находящийся выше зеркала грунтовых вод (гл. 1).

Вулканические породы — магматические породы, застывшие на поверхности земли или вблизи нее. Вследствие быстрого охлаждения они обычно мелкозернистые (по крайней мере частично).

Габбро — крупнозернистая магматическая (глубинная) порода, состоящая в основном из кальциевого плагиоклаза и пироксена. Крупнозернистый аналог базальта.

Геотермический градиент — степень повышения температуры с глубиной в земных недрах. Типичные его значения в близповерхностной зоне составляют от 2 до 3°C на 100 м.

Глинистый сланец — слоистая осадочная порода, состоящая из обломочных частиц глинистой размерности (менее чем 2 или 4 мкм). Термин широко используется для обозначения любых пород или осадков, содержащих преимущественно зерна указанной размерности; нередко считают, что эти зерна являются глинистыми минералами, а не тонкозернистыми карбонатами.

Гнейс — грубозернистая метаморфическая порода, различные минералы которой в большей или меньшей степени обособлены в виде полос и линз. По минеральному и химическому составу гнейсы нередко близки к гранитам.

Гранит — грубозернистая магматическая (глубинная) порода, состоящая из калиевого полевого шпата и кварца. Термин используется также в качестве общего наименования любой светлоокрашенной грубозернистой изверженной породы. Гранитам свойственны высокие содержания кремнезема и калия и низкие — железа, магния и кальция.

Граувакка — разновидность песчаника, характеризующаяся скоплением неотсортированных зерен кварца, полевого шпата и обломков горных пород в глинистой массе.

- Дайка** — пластинообразное тело интрузивной породы, секущее структуру вмещающих пород или горный массив. Дайки обычно образуются в результате внедрения расплавленной породы в открытые трещины.
- Детрит** — обломочный материал, осадки и породы, образующиеся при переносе твердых частиц ранее существовавших пород. Противопоставляется хемогенным или биогенным осадкам.
- Диагенез** — физические и химические процессы, воздействующие на осадки и осадочные породы после их образования, за исключением процессов, которые происходят при достаточно высокой температуре и должны рассматриваться как метаморфические.
- Диорит** — грубозернистая магматическая (глубинная) порода, состоящая главным образом из плагиоклаза (андезина), а также роговой обманки, биотита или пироксена. Диорит — порода среднего состава, промежуточная между гранитом и габбро. При значительном содержании кварца порода называется кварцевым диоритом.
- Железосодержащие минералы** — общее название темноцветных минералов с высоким содержанием Fe и Mg. Типичные Fe-Mg-минералы — пироксены, роговая обманка, оливин, биотит.
- Зона субдукции** — зона поддвигания одного блока внешней оболочки земной коры под другой и поглощения его мантией.
- Изверженная порода** — порода, образовавшаяся при затвердевании силикатного расплава.
- Кварцевый диорит** — диорит со значительным содержанием кварца. Гранитная (в широком смысле) порода, содержащая плагиоклаз в качестве главного полевого шпата.
- Кварцевый монзонит** — монзонит со значительным содержанием кварца. В широком смысле гранитная порода с примерно одинаковым содержанием калиевого полевого шпата и плагиоклаза.
- Кварц-микроклиновое гнейс** — полосчатая сильнометаморфизованная порода с кварцем и микроклином (калиевым полевым шпатом) в качестве главных минералов.
- Кислая магматическая порода** — порода с высоким содержанием (больше 66%) SiO_2 . По составу близка к граниту (в широком смысле).
- Коннетная вода** — вода, захваченная осадочными породами во время их отложения (гл. 1).
- Кремнистый сланец (роговик, "черт")** — плотная кремнистая порода, состоящая из микрокристаллического кремнезема (обычно кварца). Обычно формируется при диагенезе биогенного кремнезема, реже из магадита, отло-

жений горячих источников или — в породах докембрия — из неорганических осадков кремнезема.

- Лампрофир** — изверженная порода со своеобразной структурой, залегающая в виде даек. Имеет обычно высокое содержание K_2O и в качестве главных минералов биотит, роговую обманку или пироксен.
- Лелидокрокит** — часто встречающийся минерал водной окиси железа, формула $FeO(OH)$.
- Ломонтит** — кальциевый цеолит с идеализированной формулой $Ca Al_2 Si_4 O_{12} \cdot 4H_2O$ (в природных ломонтитах отношение Si / Al сильно варьирует). Использован в качестве примера кальциевого цеолита в гл. 5, так как известна величина свободной энергии его образования.
- Магадит** — минерал, силикат натрия $Na Si_7 O_{13} (OH)_3 \cdot n H_2O$, образующийся в соляно-щелочных озерах. При диагенезе магадит превращается в кремнистый сланец со своеобразной структурой поверхности.
- Мафическая порода** — изверженная (обычно темноокрашенная) порода, состоящая главным образом из железомagneзиальных минералов. Приблизительно эквивалентна основной породе.
- Метадиорит** — метаморфизованный диорит (или порода сходного состава, метаморфизованная до такой степени, что первичную породу нельзя отличить от диорита).
- Метаморфическая порода** — порода, образовавшаяся из другой ранее существовавшей породы (осадочной, магматической или метаморфической) под действием тепла, давления и скалывающих напряжений. *Степень* метаморфической породы приблизительно соответствует температуре метаморфизма. Породы низкой степени метаморфизма содержат водные минералы типа слюды и хлорита, породы высокой степени часто имеют минеральный состав, аналогичный составу изверженных пород.
- Мигматит** — порода, состоящая из тонких чередующихся слоев пород гранитного и метаморфического типов. Могла быть метаморфической породой, подвергшейся частичному расплавлению, или породой, в которую внедрился гранитный расплав.
- Микроклин** — разновидность калиевого полевого шпата ($KAlSi_3O_8$) с высокоупорядоченной структурой, соответствующей образованию при относительно низких температурах.
- Моначит** — фосфатный минерал с высоким содержанием редкоземельных элементов и тория, формула $(Ce, La, Th)PO_4$. Довольно

но обычный акцессорный минерал гранитоидных пород и осадков, образовавшихся из обломков таких пород.

Моноцит

— грубозернистая магматическая (глубинная) порода, состоящая из приблизительно равных количеств калиевого полевого шпата и плагиоклаза и содержащая примеси роговой обманки или биотита. Промежуточная между диоритом и сиенитом. При высоком содержании кварца называется кварцевым моноцитом.

Оливин

— минерал состава $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$, обычный для основных и ультраосновных пород.

Основные породы (базиты)

— общее название изверженных пород с относительно невысоким содержанием кремнезема (менее 50 — 55%) и относительно высокой концентрацией Mg , Fe , Ca . Имеют темную окраску. Базальт и габбро — обычные основные породы.

Пелагические организмы

— организмы, обитающие в океане и непосредственно не связанные с дном или берегом. Для организмов, упоминаемых в тексте, этот термин в общем эквивалентен планктону.

Пелитовый сланец

— сланец (сильно сланцеватая, слюдистая метаморфическая порода), образующийся при метаморфизме мелкозернистой осадочной породы (сланцеватой или слоистой уплотненной глины).

Песчаник

— обломочная осадочная порода, сложенная преимущественно зернами песчаной размерности (0,06 — 2 мм в диаметре). Состоит в основном из кварца с переменными количествами полевого шпата. Песчаники часто сцементированы кальцитом или кремнеземом.

Пироксены

— группа минералов с общей формулой ABSi_2O_6 . В *ортопироксенах* (энстатит, гиперстен) А и В представлены большей частью Mg и Fe . В обычных *клинопироксенах* (диопсид, авгит) А означает главным образом Ca , а В — Mg , Fe , Al , Ti . Существуют также другие разновидности. Пироксены особенно характерны для основных изверженных пород.

Плагиоклазы

— группа минералов, образующих серию твердых растворов от альбита (Ab , $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) до анортита (An , $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Названия минералам (альбит, Ab_{100-90} ; олигоклаз, Ab_{90-70} ; андезин, Ab_{70-50} ; лабрадор, Ab_{50-30} ; битовнит, Ab_{30-10} ; анортит, Ab_{10-0} , где числа соответствуют процентному содержанию альбита в твердом растворе) даются в зависимости от содержания анортита, выраженного в про-

центах в пределах серии. Кальциевые разности ($A_{\text{п}} > 50\%$) встречаются в основных изверженных породах; натриевые разности ($A_{\text{б}} > 50\%$) обычны в гранитах и метаморфических породах.

- Плейстоцен** — отрезок геологического времени, предшествующий современной геологической эпохе (голоцену) и соответствующий приблизительно ледниковому периоду — от 10 тыс. до 2 млн. лет назад.
- Плутоны (глубинные породы)** — магматические породы, формирующиеся на большой глубине от земной поверхности. Поскольку эти породы кристаллизуются медленно, они являются грубозернистыми (полнокристаллическими).
- Подзол** — почва, образующаяся в холодном гумидном климате и характеризующаяся отсутствием железа и алюминия в верхней части почвенного разреза.
- Полевые шпаты** — наиболее распространенная группа минералов земной коры. Обычно подразделяются на щелочные полевые шпаты — KAlSi_3O_8 (ортоклаз, микроклин) и $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (альбит) — и плагиоклазы — серию твердых растворов между альбитом $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ и анортитом $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Серия твердых растворов встречается также в щелочных полевых шпатах при высоких температурах (вулканические породы); здесь образуются минералы санидин (в основном калиевый) и анортотлаз (натриево-калиевый).
- Риопит** — мелкозернистая вулканическая порода, по химическому составу эквивалентная граниту.
- Роговая обманка** — наиболее распространенный минерал амфиболовой группы в магматических и сильнометаморфизованных породах. Приблизительная формула $(\text{Ca}, \text{Na})_3(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ti})_5(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{22}(\text{OH}, \text{F})_2$.
- Сапролит** — остаточный слой или масса выветрелой породы, обычно состоящие из глинистых минералов и/или окислов Al и Fe, а также из устойчивых к выветриванию минералов первичной породы.
- Сиенит** — грубозернистая изверженная (глубинная) порода, состоящая преимущественно из калиевого полевого шпата с примесью роговой обманки или биотита.
- Ставролит** — минерал, обычный для сильнометаморфизованных пород; идеализированная формула $\text{Fe}^{2+}\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.
- Тиллиты (валунная глина)** — несортированные, нестратифицированные образования ледников.

- Трахит** — мелкозернистая изверженная (вулканическая) порода, состоящая преимущественно из щелочного (богатого калием) полевого шпата с примесью роговой обманки или биотита. Эффузивный аналог сиенита.
- Ультраосновные породы** — магматические породы, содержащие менее 45 % суммарного SiO_2 . Состоят в основном из железомagneзиальных минералов (оливина, пироксена) и иногда содержат небольшие количества полевого шпата или кварца.
- Фельзитовая порода** — общее название светлоокрашенных пород, состоящих обычно из полевых шпатов и/или кварца.
- Филлипсит** — минерал группы цеолитов с различными значениями отношения Si/Al , обычно с калием и натрием в качестве главных катионов. Формируется в океанических осадках при изменении вулканического материала.
- Фреатический** — находящийся ниже Зеркала грунтовых вод (гл. 1).
- Центр спрединга** — территория (обычно срединно-океанический хребет), в пределах которой образуется новое вещество земной коры по мере раздвигания блоков внешней оболочки Земли.
- Цеолиты** — группа водных алюмосиликатных минералов, которые по химическому составу соответствуют полевым шпатам, содержат воду и кремнезем или не содержат последний. Некоторые цеолиты имеют высокую катионообменную емкость. Отдельные виды используются в промышленности как молекулярные сита.
- Циркон** — минерал, формула ZrSiO_4 ; обычно встречается как акцессорный минерал в гранитных породах и в осадках, образовавшихся при их разрушении.
- Чернозем** — черная (из-за органического вещества) почва, содержащая CaCO_3 и образовавшаяся в условиях холодного до умеренно засушливого климата.
- Эвапорит** — осадочная порода, слагаемая минералами, которые осаждаются при испарении воды. Большинство эвапоритов образовались при испарении морской воды и в качестве главных минералов содержат гипс и галит (гл. 9).

Список литературы

1. Al-Droubi A., B. Fritz, J.-Y. Gac and Y. Tardy, 1980. Generalized residual alkalinity concept; application to prediction of natural waters by evaporation. *Am. J. Sci.*, 280, pp. 560 – 572.
2. Aston S.R., 1978. Estuarine chemistry. *Chemical Oceanography*, 2nd ed., ed. J.P. Riley and R. Chester. Academic Press, New York, pp. 361 – 440.
3. Back W. and B.B. Hanshaw, 1970. Comparison of chemical hydrology of Florida and Yucatan. *J. Hydrol.*, 10, pp. 330-368.
4. Back W. and B.B. Hanshaw, 1971. Rates of physical and chemical processes in a carbonate aquifer. *Nonequilibrium Systems in Natural Water Chemistry*. *Am. Chem. Soc. Adv. Chem. Ser.* 106, pp. 77 – 93.
5. Ball J. W., E.A. Jenne and D.K. Nordstrom, 1979. WATEQ2 – a computerized chemical model for trace and major element speciation and mineral equilibria of natural waters. *Chemical Modeling in Aqueous Systems*, ed., E.A. Jenne. *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* 93, pp. 815 – 835.
6. Barnes I., 1970. Metamorphic waters from the Pacific Tectonic Belt of the west coast of the United States. *Science*, 168, pp. 973 – 975.
7. Barnes I. and J. D. Hem, 1973. Chemistry of subsurface waters. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 1, pp. 157 – 301.
8. Barnes I. and J.R. O'Neil, 1971. The relationship between fluids in some fresh alpinetype ultramafics and possible modern serpentinization, western United States. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 80, pp. 1947 – 1960.
9. Barnes I., V.C. LaMarche, Jr. and G. Himmelberg, 1967. Geochemical evidence of present-day serpentinization. *Science*, 156, pp. 830 – 832.
10. Barnes I., J.B. Rapp, J.R. O'Neil, R.A. Sheppard and A.J. Gude III, 1972. Metamorphic assemblages and the direction of flow of metamorphic fluids in four instances of serpentinization. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 35, pp. 263 – 276.
11. Barnes I., J.R. O'Neil and J.J. Trescases, 1978. Present-day serpentinization in New Caledonia, Oman and Yugoslavia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, pp. 144 – 145.
12. Barshad I., 1966. The effect of variation in precipitation on the nature of clay mineral formation in soils from acid and basic igneous rocks. *Proc. Int. Clay Conf. Jerus.*, 1, pp. 167 – 173.

13. Beck K.C., J.H. Reuter and E.M. Perdue, 1974. Organic and inorganic geochemistry of some coastal plain rivers of the southeastern United States. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38, pp. 341 – 364.
14. Ben-Yaakov S., 1972. Diffusion of seawater ions: I. Diffusion of seawater into a dilute solution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 36, pp. 1395 – 1406.
15. Berger W.H., 1967. Foraminiferal ooze: solution at depths. *Science*, 156, pp. 383 – 385.
16. Berger W.H., 1976. Biogenous deep sea sediments: production, preservation, and interpretation. *Chemical Oceanography*, 2nd ed., Vol. 5, ed J.P. Riley and R. Chester. Academic Press, New York, pp. 265 – 387.
17. Berner R. A., 1964. Iron sulfides formed aqueous solution at low temperatures and atmospheric pressure. *J. Geol.*, 72, pp. 293 – 306.
18. Berner R.A., 1969. Chemical changes affecting dissolved calcium during the bacterial decomposition of fish and clams in sea water. *Mar. Geology*, 7, pp. 253 – 274.
19. Berner R.A., 1970. Sedimentary pyrite formation. *Am. J. Sci.*, 268, pp. 1 – 23.
20. Berner R.A., 1971. Principles of Chemical Sedimentology. McGraw-Hill, New York, 240 pp.
21. Berner R.A., 1972. Sulfate reduction, pyrite formation, and the oceanic sulfur budget. *The Changing Chemistry of the Oceans*, ed. D. Dyrssen and D. Jagner. Nobel Symposium 20. Wiley-Interscience, New York, pp. 347 – 361.
22. Berner R.A., 1974. Kinetic models for the early diagenesis of nitrogen, sulfur, phosphorus, and silicon in anoxic marine sediments. *The Sea*, Vol 5, ed. E.D. Goldberg. Wiley-Interscience, New York, pp. 427 – 450.
23. Berner R.A., 1975a. Diagenetic models of dissolved species in the interstitial waters of compacting sediments. *Am. J. Sci.*, 275, pp. 88 – 96.
24. Berner R.A., 1975b. The role of magnesium in the crystal growth of calcite and aragonite from sea water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39, 489 – 504.
25. Berner R.A., 1978. Rate control of mineral dissolution under earth surface conditions. *Am. J. Sci.*, 278, pp. 1235 – 1252.
26. Berner R.A., 1980. Early Diagenesis: A Theoretical Approach. Princeton University Press, Princeton, N.J., 250 pp.
27. Berner R.A. and G.R. Holdren, Jr., 1977. Mechanism of feldspar weathering: some observational evidence. *Geology*, 5, pp. 369 – 372.
28. Berner R.A. and G.R. Holdren, Jr., 1979. Mechanism of feldspar weathering: II. Observations of feldspars from soils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, pp. 1173 – 1186.
29. Berner R.A. and J.W. Morse, 1974. Dissolution kinetics of calcium carbonate in sea water: IV. Theory of calcite dissolution. *Am. J. Sci.*, 274, pp. 108 – 134.
30. Bischoff J.L. and F.W. Dickson, 1975. Seawater-basalt interaction at 200°C and 500 bars: implications for origin of sea-floor heavy-metal deposits and regulation of seawater chemistry. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 25, pp. 385 – 397.
31. Bischoff J.L. and W.S. Fyfe, 1968. Catalysis, inhibition, and the calcite-aragonite problem. *Am. J. Sci.*, 266, pp. 65 – 79.

32. *Bischoff J.L., J.J. Clancy and J.S. Booth*, 1975. Magnetism removal in reducing marine sediments by cation exchange. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39, pp. 559 – 568.
33. *Bloch S. and J.L. Bischoff*, 1979. The effect of low-temperature alteration of basalt on the oceanic budget of potassium. *Geology*, 7, 193 – 196.
34. *Board P.A.* 1973. The fate of rubbish in the Thames Estuary. *Mar. Pollut. Bull.*, 4, pp. 397 – 414.
35. *Boström K. and M.N.A. Peterson*, 1966. Precipitates from hydrothermal exhalations on the East Pacific Rise. *Econ. Geol.*, 61, pp. 1258 – 1265.
36. *Boström K. and M.N.A. Peterson*, 1969. The origin of aluminum-poor ferromanganous sediments in areas of high heat-flow on the East Pacific Rise. *Mar. Geol.*, 7, pp. 427 – 447.
37. *Bottinga Y.*, 1968. Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen isotopic exchange in the system calcite-carbon dioxide-water. *J. Phys. Chem.*, 72, pp. 800 – 808.
38. *Bourg A.C.M.*, 1979. Effect of ligands at the solid-solution interface upon the speciation of heavy metals in aquatic systems. *Int. Conf. Management & Control of Heavy Metals in the Environment*. London, pp. 446 – 449.
39. *Boyle E.A., F. Šclater and J. M. Edmond*, 1976. On the marine geochemistry of cadmium. *Nature*, 263, pp. 42 – 44.
40. *Boyle E.A., F.R. Šclater and J.M. Edmond*, 1977a. The distribution of dissolved copper in the Pacific. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 37, pp. 38 – 44.
41. *Boyle E.A., J.M. Edmond and E.R. Sholkovitz*, 1977b. The mechanism of iron removal in estuaries. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, pp. 1313 – 1324.
42. *Braitsch O.*, 1971. *Salt Deposits: Their Origin and Composition*. Springer-Verlag, New York, 297 pp.
43. *Bramlette M.N.*, 1961. Pelagic sediments. *Oceanography*, ed. *M.Sears*. American Association for the Advancement of Science, Washington, D.C., pp. 345 – 366.
44. *Breck W.G.*, 1974. Redox levels in the sea. *The Sea*, Vol. 5, ed. *E.D. Goldberg*. Wiley-Interscience, New York, pp. 153 – 179.
45. *Brewer P.G.*, 1975. Minor elements in sea water. *Chemical Oceanography*, 2nd ed., Vol. 1, ed. *J.P. Riley and G. Skirrow*. Academic Press, New York, pp. 415 – 496.
46. *Bricker O.P.*, 1965. Some stability relations in the system $Mn-O_2-H_2O$ at 25°C and one atmosphere total pressure. *Am. Mineral.*, 50, pp. 1296 – 1354.
47. *Bricker O.P.*, 1969. Stability constants and Gibbs free energies of formation of magadiite and kenyaite. *Am. Mineral.*, 54, pp. 1026 – 1033.
48. *Bricker O.P., A.E. Godfrey and E.T. Cleaves*, 1968. Mineral-water interaction during the chemical weathering of silicates. *Trace Inorganics in Water*. Am. Chem. Soc. Adv. Chem. Ser. 73, pp. 128 – 142.
49. *Bricker O.P., H.W. Nesbitt and W.D. Gunter*, 1973. The stability of talc. *Am. Mineral.*, 58, pp. 64 – 72.

50. Brindley G.W. and P. De Souza Santos, 1966. New varieties of kaolin-group minerals and the problem of finding a suitable nomenclature. Proc. Int. Clay Conf. Jerus., 1 pp. 3 - 10.
51. Broecker W.S., 1963. Radioisotopes and large-scale oceanic mixing. The Sea, Vol. 2, ed. M.N. Hill. Wiley-Interscience, New York, pp. 88 - 108.
52. Broecker W.S., 1971. A kinetic model for the chemical composition of sea water. Quat. Res., 1, pp. 188 - 207.
53. Broecker W.S., 1974. Chemical Oceanography. Harcourt Brace Jovanovich, New York, 214 pp.
54. Broecker W.S., J. Cromwell and Y.H. Li, 1968. Rates of vertical eddy diffusion near the ocean floor based on measurements of the distribution of excess ^{222}Rn . Earth Planet. Sci. Lett., 5, pp. 101 - 105.
55. Bush K., 1951. Das Kohlensäure Gleichgewichtssystem im Meerwasser. Havsforsk. Inst. Skr. Helsingfors., No. 151, 18 pp.
56. Burton J.D. and P.S. Liss, 1979. Estuarine Chemistry. Academic Press, New York, 229 pp.
57. Busenberg E. and C. V. Clemency, 1976. The dissolution kinetics of feldspars at 25°C and 1 atm CO_2 partial pressure. Geochim. Cosmochim. Acta, 40, pp. 41 - 49.
58. Butler G.P., 1969. Modern evaporite deposition and geochemistry of coexisting brines, the sabkha, Trucial Coast, Arabian Gulf. J. Sediment. Petrol., 39, pp. 70 - 89.
59. Cameron W.M. and D. W. Pritchard, 1963. Estuaries. The Sea, Vol. 2, ed. M.N. Hill. Wiley-Interscience, New York, pp. 306 - 324.
60. Caruccio F.T., 1975. Estimating the acid potential of coal mine refuse. The Ecology of Resource Degradation and Renewal. Blackwell, Oxford, pp. 197 - 205.
61. Caruccio F.T. and G. Geidel, 1978. Geochemical factors effecting coal mine drainage quality. Reclamation of Drastically Disturbed Lands. ASA-CSSA-SSSA, Madison, Wis., pp. 129 - 147.
62. Cherry J.A., A.U. Shaikh, D.E. Tallman and R.V. Nicholson, 1979. Arsenic species as an indicator of redox conditions in groundwater. J. Hydrol., 43, pp. 373 - 392.
63. Christ C.L., P. B. Hostetler and R.M. Siebert, 1973. Studies in the system $\text{MgO-SiO}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (III): the activity-product constant of sepiolite. Am. J. Sci., 273, pp. 507 - 525.
64. Claassen H.C. and A.F. White, 1979. Application of geochemical kinetic data to groundwater systems. A tuffaceous-rock system in southern Nevada. Chemical Modeling in Aqueous Systems, ed. E.A. Jenne. Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 93, pp. 771 - 794.
65. Claypool G.E., W.T. Holser, I.R. Kaplan, H. Sakai and I. Zak, 1980. The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interretation. Chem. Geol., 28, pp. 199 - 260.

66. Clayton R.N., I. Friedman, D.L. Graf, T.K. Mayeda, W.F. Meents and N.F. Shimp, 1966. The origin of saline formation waters: I. Isotopic composition. *J. Geophys. Res.*, 71, pp. 3869 – 3882.
67. Cleaves E.T., A.E. Godfrey and O.P. Bricker, 1970. Geochemical balance of a small watershed and its geomorphic implications. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 81, pp. 3015 – 3032.
68. CODATA Task Group on Key Values for Thermodynamics, 1976. Recommended key values for thermodynamics, 1976. *J. Chem. Thermodyn.*, 8, pp. 603 – 605.
69. Conway E.J., 1943. The chemical evolution of the ocean. *Proc. Royal Irish Acad.*, 48B(9), pp. 161 – 212.
70. Coonley L.S., Jr., E.B. Baker and H.D. Holland, 1971. Iron in the Mullica River and the Great Bay, New Jersey. *Chem. Geol.*, 7, pp. 51 – 63.
71. Corliss J.B., 1971. The origin of metal-bearing submarine hydrothermal solutions. *J. Geophys. Res.*, 76, pp. 8128 – 8138.
72. Corliss J.B., J. Dymond, L. Gordon, J.M. Edmond, R. P. von Herzen, R.D. Ballard, K. Green, D. Williams, A. Bainbridge, K. Crane and T.J.H. van Andel, 1979. Submarine thermal springs on the Galapagos Rift. *Science*, 203, pp. 1073 – 1083.
73. Correns C.W. and W. von Engelhardt, 1938. Neue Untersuchungen über die Verwitterung des Kalifeldspates. *Chem. Erde*, 12, pp. 1 – 12.
74. Craig H., 1961. Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133, pp. 1702 – 1703.
75. Dansgaard W., 1964. Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, 16, pp. 436 – 468.
76. Davies C.W., 1962. Ion Association. Butterworth, Washington, D.C.
77. Davis J.A. and J.O. Leckie, 1978. Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides. *Environ. Sci. Technol.*, 12, pp. 1309 – 1315.
78. Davis J. S. and J. Zobrist, 1978. The interrelationships among chemical parameters in rivers – analysing the effect of natural and anthropogenic sources. *Prog. Water Technol.*, 10, pp. 65 – 78.
79. Davis S.N. and R.J.M. De Wiest, 1966. Hydrogeology. Wiley, New York, 463 pp.
80. Deer W.A., R.A. Howie and J. Zussman, 1962. Rock-Forming Minerals, Vol. 3: Sheet Silicates. Wiley, New York, 270 pp.
81. Degens E.T., 1965. Geochemistry of Sediments. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 342 pp.
82. Donnelly T.W. and J. Francheteau, 1977. Mid-ocean ridge in the Cretaceous. *Geotimes*, 22, pp. 21 – 23.
83. Drever J.I., 1971a. Chemical weathering in a subtropical igneous terrain, Rio Ameca Basin, Mexico. *J. Sediment. Petrol.*, 41, pp. 951 – 961.
84. Drever J.I., 1971b. Early diagenesis of clay minerals, Rio Ameca Basin, Mexico. *J. Sediment. Petrol.*, 41, pp. 982 – 994.

85. *Drever J.I.*, 1971c. Magnesium-iron replacement in clay minerals in anoxic marine sediments. *Science*, 172, pp. 1334 – 1336.
86. *Drever J.I.*, 1972. Relations among pH, carbon dioxide pressure, alkalinity, and calcium concentration in waters saturated with respect to calcite at 25°C and one atmosphere total pressure. *Contrib. Geol.*, 11, pp. 41 – 43.
87. *Drever J.I.*, 1974. The magnesium problem. *The Sea*, Vol. 5, ed. *E.D. Goldberg*, Wiley-Interscience, New York, pp. 337 – 357.
88. *Drever J.I.*, 1976. Chemical and mineralogical studies, Site 323. Initial Rep. Deep Sea Drilling Proj., 35, pp. 471 – 477.
89. *Drever J.I.*, 1977. *Sea Water: Cycles of the Major Elements*. Dowden, Hutchinson & Ross, Stroudsburg, Pa., 345 pp.
90. *Drever J.I. and C.R. McKee*, 1980. The push-pull test: a method of evaluating formation absorption parameters for predicting the environmental effects of in situ coal gasification and uranium recovery. *In Situ*, 4, pp. 181 – 206.
91. *Drever J.I. and C.L. Smith*, 1978. Cyclic wetting and drying of the soil zone as an influence on the chemistry of ground water in arid terrains. *Am. J. Sci.*, 278, pp. 1448 – 1454.
92. *Drever J.I., J.R. Lawrence and R.C. Antweiler*, 1979. Gypsum and halite from the Mid-Atlantic Ridge, DSDP Site 395. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 42, pp. 98 – 102.
93. *Drever J.I., J.W. Murphy and R.C. Surdam*, 1977. The distribution of As, Be, Cd, Cu, Hg, Mo, Pb, and U associated with the Wyodak coal seam, Powder River Basin, Wyoming. *Contrib. Geol.*, 15, pp. 93 – 101.
94. *Droubi A., C. Cheverry, B. Fritz and Y. Tardy*, 1976. Géochimie des eaux et des sels dans les sols des polders du Lac Tchad: application d'un modèle thermodynamique de simulation de l'évaporation. *Chem. Geol.*, 17, pp. 165 – 177.
95. *Dutt G.R., M.J. Shaffer and W.J. Moore*, 1972. Computer simulation model of dynamic bio-physicochemical processes in soils. Agricultural Experiment Station, The University of Arizona, Tucson, Technical Bulletin 196, 101 pp.
96. *Edmond J.M.*, 1970. High precision determination of titration alkalinity and total carbon dioxide content of sea water. *Deep-Sea Res.*, 17, pp. 737 – 750.
97. *Edmond J.M.*, 1974. On the dissolution of carbonate and silicate in the deep ocean. *Deep-Sea Res.*, 21, pp. 455 – 480.
98. *Edmond J.M. and J.M. Gieskes*, 1970. On the calculation of the degree of saturation of sea water with respect to calcium carbonate under *in situ* conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 34, pp. 1261 – 1291.
99. *Edmond J.M., C. Measures, R.E. McDuff, L.H. Chan, R. Collier and B. Grant*, 1979. Ridge crest hydrothermal activity and the balances of the major and minor elements in the ocean: the Galapagos data. *Earth Planet. Sci. Earth Lett.*, 46, pp. 1 – 18.
100. *Ellis A.J.*, 1959. The solubility of carbon dioxide in water at high temperatures. *Am. J. Sci.*, 257, pp. 217 – 234.

101. *Ellis A.J. and W.A.J. Mahon*, 1977. *Geochemistry and Geothermal Systems*. Academic Press, New York, 392 pp.
102. *Emerson S. M.*, 1976. Early diagenesis in anaerobic lake sediments: chemical equilibria in interstitial waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, pp. 925 – 934.
103. *Emerson S. M. and G. Widmer*, 1978. Early diagenesis in anaerobic lake sediments: II. Thermodynamic and kinetic factors controlling the formation of iron phosphate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, pp. 1307 – 1316.
104. *Eugster H.P.*, 1970. Chemistry and origin of the brines of Lake Magadi, Kenya. *Mineral. Soc. Am. Spec. Pap.*, 3, pp. 213 – 235.
105. *Eugster H.P. and L.A. Hardie*, 1978. Saline lakes. *Lakes-Chemistry, Geology, Physics*, ed. A. Lerman. Springer-Verlag, New York, pp. 237 – 293.
106. *Eugster H.P. and B. F. Jones*, 1979. Behavior of major solutes during closed-basin brine evolution. *Am. J. Sci.*, 279, pp. 609 – 631.
107. *Eugster H.P. and G. Maglione*, 1979. Brines and evaporites of the Lake Chad basin, Africa. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, pp. 973 – 982.
108. *Fardy J.J. and R.N. Sylva*, 1978. SIAS, a computer program for the generalized calculation of speciation in mixed metal-ligand aqueous systems. AAEC/E445, Lucas Heights, Australia, 20 pp.
109. *Faure G.*, 1977. *Principles of Isotope Geology*, Wiley, New York, 464 pp.
110. *Feth J.H., C.E. Roberson and W.L. Polzer*, 1964. Sources of mineral constituents in water from granitic rocks, Sierra Nevada, California and Nevada. U.S. Geol. Surv. Water-Supply Pap. 1535 – 1.
111. *Fouillac C., G. Michard and G. Bocquier*, 1977. Une methode de simulation de l'évolution des profils d'alteration. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, pp. 207 – 213.
112. *Freeze R.A. and J.A. Cherry*, 1979. *Groundwater*. Prentice-Hall. Englewood Cliffs, N.J., 604 pp.
113. *Friedman I. and J.R. O'Neil*, 1977. Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. *Data of Geochemistry*, 6th ed., ed. M. Fleischer. U.S. Geol. Surv. Prof. Pap., 440 – KK.
114. *Fritz B.*, 1975. Étude thermodynamique et simulation des réactions entre minéraux et solutions application à la géochimie des alterations et des eaux continentales. *Sci. Géol. Mem. Strasb.*, 41, 153 pp.
115. *Fritz B. and Y. Tardy*, 1976. Séquences des minéraux secondaires dans l'alteration des granites et roches basiques; modèles thermodynamiques. *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 18, pp. 7 – 12.
116. *Fritz P., J.A. Cherry, K.U. Weyer and M. Sklash*, 1976. Storm runoff analyses using environmental isotopes and major ions. Interpretation of Environmental Isotope and Hydrochemical Data in Groundwater Hydrology. International Atomic Energy Agency, Vienna, pp. 111 – 130.
117. *Froelich P.N., G.P. Klinkhammer, M.L. Bender, N.A. Luedtke, G. R. Heath, D. Cullen, P. Dauphin, D. Hammond, B. Hartman and V. Maynard*, 1979.

- Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, pp. 1075–1090.
118. *Gac J.-Y., D. Badaut, A. Al-Droubi and Y. Tardy*, 1978. Comportement du calcium, du magnésium et de la silice en solution. Précipitation de calcite magnésienne, de silice amorphe et de silicates magnésiens au cours de l'évaporation des eaux du Chari (Tchad). *Sci. Géol. Bull. Strasb.*, 31, pp. 185 – 193.
119. *Galloway J.N.*, 1979. Alteration of trace metal geochemical cycles due to the marine discharge of wastewater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, pp. 207 – 218.
120. *Garlick G.D.*, 1974. The stable isotopes of oxygen, carbon and hydrogen in the marine environment. *The Sea*, Vol. 5, ed. *E.D. Goldberg*. Wiley-Interscience, New York, pp. 393 – 425.
121. *Garrels R.M.*, 1967. Genesis of some ground waters from igneous rocks. *Researches in Geochemistry*, Vol. 2, ed. *P.H. Abelson*. Wiley, New York, pp. 405 – 420.
122. *Garrels R.M. and C.L. Christ*, 1965. *Solutions, Minerals and Equilibria*. Freeman, Cooper, San Francisco, 450 pp.
123. *Garrels R.M. and P. Howard*, 1957. Reactions of feldspar and mica with water at low temperature and pressure. *Clays Clay Miner.*, 2, pp. 68 – 88.
124. *Garrels R.M. and F.T. Mackenzie*, 1967. Origin of the chemical compositions of some springs and lakes. *Equilibrium Concepts in Natural Water Systems*. Am. Chem. Soc. Adv. Chem. Ser. 67, pp. 222 – 242. pp. 1252 – 1254.
125. *Garrels R.M. and F.T. Mackenzie*, 1971. *Evolution of Sedimentary Rocks*. W.W. Norton, New York, 397 pp.
126. *Garrels R.M. and E.A. Perry, Jr.*, 1974. Cycling of carbon, sulfur and oxygen through geologic time. *The Sea*, Vol. 5, ed. *E.D. Goldberg*. Wiley-Interscience, New York, pp. 303 – 336.
127. *Garrels R.M. and R. Wollast*, 1978. Equilibrium criteria for two-component solids reacting with fixed composition in an aqueous phase – example: the magnesian calcites: discussion. *Am. J. Sci.*, 278, pp. 1469 – 1474.
128. *Garrels R.M., F.T. Mackenzie and C. Hunt*, 1975. *Chemical Cycles and the Global Environment: Assessing Human Influences*. William Kaufmann, Los Altos, Calif., 206 pp.
129. *Gibbs R. J.*, 1967. The geochemistry of the Amazon River system: I. The factors that control the salinity and the composition and concentration of the suspended solids. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 78, pp. 1203 – 1232.
130. *Gibbs R.J.*, 1970. Mechanisms controlling world water chemistry. *Science*, 1970, pp. 1088 – 1090.
131. *Gibbs R.J.*, 1972. Water chemistry of the Amazon River. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 36, pp. 1061 – 1066.
132. *Gieskes J. M.*, 1974. The alkalinity-total carbon dioxide system in sea wa-

- ter. *The Sea*, Vol. 5, ed. E.D. Goldberg. Wiley-Interscience, New York, pp. 123 – 151.
133. Giesy J.P., Jr., L.A. Briesse and G.L. Leversee, 1978. Metal binding capacity of selected Maine surface waters. *Environ. Geol.*, 2, pp. 257 – 268.
 134. Goldhaber M.B. and I.R. Kaplan, 1974. The sulfur cycle. *The Sea*, Vol. 5, ed. E.D. Goldberg. Wiley-Interscience, New York, pp. 569 – 655.
 135. Graustein W.C., K. Cromack, Jr. and P. Sollins, 1977. Calcium oxalate: occurrence in soils and effect on nutrient and geochemical cycles. *Science*, 198, pp. 1252 – 1254.
 136. Gresens R.L., 1981a. The aqueous solubility product of solid solutions, 1. Stoichiometric saturation, partial and total solubility product. *Chem. Geol.*, 32, pp. 59 – 72.
 137. Gresens R.L., 1981b. The aqueous solubility product of solid solutions, 2. Extension to binary solutions with stoichiometric coefficients greater than unity; analogy with vapor pressure of a binary liquid solution. *Chem. Geol.*, 32, pp. 73 – 86.
 138. Grim R.E., 1968. *Clay Mineralogy*, 2nd ed. McGraw-Hill, New York, 596 pp.
 139. Grim R.E., R.H. Bray and W.F. Bradley, 1937. The mica in argillaceous sediments. *Am. Mineral.*, 22, pp. 813 – 829.
 140. Gross M.G., 1977. *Oceanography: A View of the Earth*, 2nd ed. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 497 pp.
 141. Hanshaw B.B. and T.B. Coplen, 1973. Ultrafiltration by a compacted clay membrane: II. Sodium ion exclusion at various ionic strengths. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, pp. 2311 – 2327.
 142. Hardie L.A., 1967. The gypsum – anhydrite equilibrium at one atmosphere pressure. *Am. Mineral.*, 52, pp. 171 – 200.
 143. Hardie L.A. and H.P. Eugster, 1970. The evolution of closed-basin brines. *Mineral. Soc. Am. Spec. Publ.* 3, pp. 273 – 290.
 144. Harned H.S. and F.T. Bonner, 1945. The first ionization constant of carbonic acid in aqueous solutions of sodium chloride. *J. A. Chem. Soc.*, 67, pp. 1026 – 1031.
 145. Harned H.S. and R. Davis, Jr., 1943. The ionization constant of H_2CO_3 in water and the solubility of CO_2 in water and aqueous solutions from 0 to 50°C. *J. Am. Chem. Soc.*, 65, pp. 2030 – 2037.
 146. Harned H.S. and B.B. Owen, 1958. *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, 3rd ed. Reinhold, New York, 803 pp.
 147. Harned H.S. and S.R. Scholes, 1941. The ionization constant of HCO_3^- from 0 to 50°C. *J. Am. Chem. Soc.*, 63, pp. 1706 – 1709.
 148. Harriss R.C. and J.A.S. Adams, 1966. Geochemical and mineralogical studies on the weathering of granitic rocks. *Am. J. Sci.*, 264, pp. 146 – 173.
 149. Hart R.A., 1973. A model for chemical exchange in the basalt – seawater system of oceanic layer H. *Can. J. Earth Sci.*, 10, pp. 799 – 816.
 150. Harvie C.H., J.H. Weare, L.A. Hardie and H.P. Eugster, 1980. Evaporation

- of seawater: calculated mineral sequences. *Science*, 280, pp. 498 – 500.
151. *Helgeson H.C.*, 1968. Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions: I. Thermodynamic relations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 32, pp. 853 – 877.
 152. *Helgeson H.C.*, 1969. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Am. J. Sci.*, 267, pp. 729 – 804.
 153. *Helgeson H.C.*, 1970. Description and interpretation of phase relations in geochemical processes involving aqueous solutions. *Am. J. Sci.*, 268, pp. 415 – 438.
 154. *Helgeson H.C.*, 1971. Kinetics of mass transfer among silicates and aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 35, pp. 421 – 469.
 155. *Helgeson H.C., R.M. Garrels and F.T. Mackenzie*, 1969. Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions: II. Applications. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33, pp. 455 – 481.
 156. *Helgeson H.C., T.H. Brown, A. Nigrini and T.A. Jones*, 1970. Calculation of mass transfer in geochemical processes involving aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 34, pp. 569 – 592.
 157. *Helgeson H.C., J.M. Delany, H.W. Nesbitt and D.K. Bird*, 1978. Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. *Am. J. Sci.*, 278 – A, pp. 1 – 229.
 158. *Heller-Kellai L. and I. Rozenson*, 1978. Removal of magnesium from interstitial waters in reducing environments – the problem reconsidered. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, pp. 1907 – 1909.
 159. *Hellwig D.H.R.*, 1974. Evaporation of water from sand: V. The effect of evaporation on the concentration of salts dissolved in water stored in sand. *J. Hydrol.*, 21, pp. 101 – 110.
 160. *Hem J.D.*, 1970. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water (Second Edition). U.S. Geol. Surv. Water-Supply Pap., 1473, 363 p.
 161. *Hem J.D.*, 1976. Geochemical controls on lead concentrations in stream water and sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, pp. 599 – 610.
 162. *Hem J.D.*, 1977. Reactions of metal ions at surfaces of hydrous iron oxide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, pp. 527 – 538.
 163. *Hem J.D.*, 1978. Redox processes at surfaces of manganese oxide and their effects on aqueous metal ions. *Chem. Geol.*, 21, pp. 199 – 218.
 164. *Hemingway B.S. and R.A. Robie*, 1977. The entropy and Gibbs free energy of formation of the aluminum ion. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, pp. 1402 – 1404.
 165. *Hess P.C.*, 1966. Phase equilibria of some minerals in the $K_2O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ system at 25°C and 1 atmosphere. *Am. J. Sci.*, 264, pp. 289 – 309.
 166. *Hitchon B. and I. Friedman*, 1969. Geochemistry and origin of formation waters in the western Canada sedimentary basin: I. Stable isotopes of hydrogen and oxygen. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33, pp. 1321 – 1349.

167. *Hitchon B., G.K. Billings and J.E. Klován*, 1971. Geochemistry and origin of formation waters in the western Canada sedimentary basin: III. Factors controlling chemical composition. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 35, pp. 567 – 598.
168. *Holdren G.R., Jr. and R.A. Berner*, 1979. Mechanism of feldspar weathering: I. Experimental studies. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, pp. 1161 – 1171.
169. *Holland H.D.*, 1973. Systematics of the isotopic composition of sulfur in the oceans during the phanerozoic and its implications for atmospheric oxygen. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, pp. 2605 – 2616.
170. *Holland H.D.*, 1978. *The Chemistry of the Atmosphere and Oceans*. Wiley-Interscience, New York, 351 pp.
171. *Holland H.D., T.V. Kirsipu, J.S. Huebner and U.M. Oxburgh*, 1964. On some aspects of the chemical evolution of cave waters. *J. Geol.*, 72, pp. 36 – 67.
172. *Holt B.D., A.G. Engelkemeir and A. Venters*, 1972. Variations in sulfur isotope ratios in samples of water and air near Chicago. *Environ. Sci. Technol.*, 6, pp. 338 – 341.
173. *Honjo S. and J. Erez*, 1978. Dissolution rates of calcium carbonate in the deep ocean; an in-situ experiment in the North Atlantic Ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 40, pp. 287 – 300.
174. *Hostettler P.B. and R.M. Garrels*, 1962. Transportation and precipitation of uranium and vanadium at low temperatures, with special reference to sandstone type uranium deposits. *Econ. Geol.*, 57, pp. 137 – 167.
175. *Hower J. and T.C. Mowatt*, 1966. The mineralogy of illites and mixed-layer illite/montmorillonites. *Am. Mineral.*, 51, pp. 825 – 854.
176. *Hower J., E.V. Eslinger, M.E. Hower and E.A. Perry*, 1976. Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment: I. Mineralogical and chemical evidence. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 87, pp. 725 – 737.
177. *Hsü K.J.*, 1967. Chemistry of dolomite formation. *Carbonate Rocks*, ed. G.V. Chilingar, H.J. Bissell and R.W. Fairbridge. Elsevier, Amsterdam, pp. 169 – 191.
178. *Hsü K.J., L. Montadert, D. Bernoulli, M.B. Cita, A. Erickson, R.E. Garrison, R.B. Kidd, F. Mélière's, C. Müller and R. Wright*, 1977. History of the Mediterranean salinity crisis. *Nature*, 267, pp. 399 – 403.
179. *Humphris S.E. and G. Thompson*, 1978. Hydrothermal alteration of oceanic basalts by seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 107 – 126.
180. *Imboden D.M.*, 1975. Interstitial transport of solutes in non-steady state accumulating and compacting sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 27, pp. 221 – 228.
181. *Imboden D.M. and S. Emerson*, 1978. Natural radon and phosphorus as limnological tracers: horizontal and vertical eddy diffusion in Greifensee. *Limnol. Oceanogr.*, 23., pp. 77 – 90.
182. *Imboden D.M., R.F. Weiss, H. Craig, R.L. Michel and C.R. Goldman*, 1977. Lake Tahoe geochemical study: I. Lake chemistry and tritium mixing study. *Limnol. Oceanogr.*, 22, pp. 1039 – 1051.

183. Jackson R.E., K.J. Inch, R.J. Patterson, K. Lyon, T. Spoel, W.F. Meritt and B.A. Risto, 1980. Adsorption of radionuclides in a fluvial sand aquifer. Preprint, to be published by the American Chemical Society.
184. Jacobson R.L. and D. Langmuir, 1974. Dissolution constants of calcite and CaHCO_3^+ from 0 to 50°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38, pp. 301 – 318.
185. James R.O. and T. W. Healy, 1972a. Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide – water interface. *J. Colloid Interface Sci.*, 40, pp. 42 – 52.
186. James R.O. and T.W. Healy, 1972b. Absorption of hydrolyzable metal ions at the oxide – water interface: III. A thermodynamic model of adsorption. *J. Colloid Interface Sci.*, 40, pp. 65 – 81.
187. James R.O. and M.G. MacNaughton, 1977. The adsorption of aqueous heavy metals on inorganic minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, pp. 1549 – 1555.
188. Jenne E. A., 1977. Trace element sorption by sediments and soils – sites and processes. Symposium on Molybdenum in the Environment, Vol. 2, ed. W. Chappel and K. Petersen. Marcel Dekker, New York, pp. 425 – 553.
189. Jenne E.A., 1979. Chemical modeling – goals, problems, approaches and priorities. Chemical Modeling in Aqueous Systems, ed. E.A. Jenne. Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 93, pp. 3 – 21.
190. Joly J., 1898. An estimate of the geological age of the earth. *Sci. Trans. R. Dublin Soc.*, 7, Ser. 2, pp. 23 – 66.
191. Jones B.F., 1966. Geochemical evolution of closed basin water in the western Great Basin. Proc. Second Symp. Salt, North. Ohio Geol. Soc., 1, pp. 181 – 200.
192. Jones B.F. and A.S. Van Denburgh, 1966. Geochemical influences on the chemical character of closed lakes. *Hydrology of Lakes and Reservoirs. Proc. Int. Assoc. Sci. Hydrol. Publ.* 70, pp. 435 – 446.
193. Jones B.F., V.C. Kennedy and G.W. Zellweger, 1974. Comparison of observed and calculated concentrations of dissolved Al and Fe in stream water. *Water Resour. Res.*, 10, pp. 791 – 793.
194. Jones B.F., H.P. Eugster and S.L. Rettig, 1977. Hydrochemistry of the Lake Magadi basin, Kenya. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, pp. 53 – 72.
195. Jöreskog K.G., J.E. Klován and R.A. Reymont, 1976. Geological Factor Analysis. Elsevier, Amsterdam, 178 pp.
196. Junge C.E. and R.T. Werby, 1958. The concentration of chloride, sodium, potassium, calcium and sulfate in rain water over the United States. *J. Meteorol.*, 15, pp. 417 – 425.
197. Kaplan I.R. and S.C. Rittenberg, 1964. Microbiological fractionation of sulfur isotopes. *J. Gen. Microbiol.*, 34, pp. 195 – 212.
198. Kellogg W.W., R.D. Cadde, E.R. Allen, A.L. Lazrus and E.A. Martell, 1972. The sulfur cycle. *Science*, 175, pp. 587 – 596.
199. Kennedy V.C., 1971. Silica variation in stream water with time and discharge. Nonequilibrium Systems in Natural Water Chemistry. Am. Chem. Soc. Adv. Chem. Ser. 106, pp. 94 – 130.

200. *Kennedy V.C. and R.L. Malcolm*, 1977. Geochemistry of the Mattole River of Northern California. U.S. Geol. Surv. Open-File Rep. 78 – 205, 324 pp.
201. *Kharaka Y.K. and I. Barnes*, 1973. SOLMNEQ: solution-mineral equilibrium computations. NTIS Tech. Rep. PB214 – 899, 82 pp.
202. *Kharaka Y.K. and F.A.W. Berry*, 1973. Simultaneous flow of water and solutes through geological membranes: I, Experimental investigation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, pp. 2577 – 2603.
203. *Kharkar D.P., K.K. Turekian and K.K. Bertine*, 1968. Stream supply of dissolved silver, molybdenum, antimony, selenium, chromium, cobalt, rubidium and cesium to the oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 32, pp. 285 – 298.
204. *Kinsman D.J.J.*, 1966. Gypsum and anhydrite of Recent age, Trucial Coast, Persian Gulf. Proc. Second Symp. Salt, North. Ohio Geol. Soc., 1, pp. 302 – 326.
205. *Kinsman D.J.J.*, 1969. Modes of formation, sedimentary associations and diagnostic features of shallow-water and supratidal evaporites. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.*, 53, pp. 830 – 840.
206. *Kinsman D.J.J.*, 1976. Evaporites: relative humidity control of primary mineral facies. *J. Sediment. Petrol.*, 46, p. 263 – 279.
207. *Klotz I.M.*, 1950. Chemical Thermodynamics. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 369 pp.
208. *Klován J.E.*, 1975. R- and Q-mode factor analysis. Concepts in Geostatistics, ed. R.B. McCammon. Springer-Verlag, New York, pp. 21 – 69.
209. *Korzhinskii D.S.*, 1959. Physicochemical Basis of the Analysis of the Paragenesis of Minerals. Consultants Bureau, New York, 142 pp.
210. *Kreitler C.W. and D.C. Jones*, 1975. Natural soil nitrate: the cause of the nitrate contamination of ground water in Runnels County, Texas. *Ground Water*, 13, pp. 53 – 61.
211. *Krom M.D. and E.R. Sholkovitz*, 1978. On the association of iron and manganese with organic matter in anoxic marine pore-waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, pp. 607 – 612.
212. *Kronberg B.I., W.S. Fyfe, O.H. Leonardos, Jr. and A.M. Santos*, 1979. The chemistry of some Brazilian soils: element mobility during intense weathering. *Chem. Geol.*, 24, pp. 211 – 229.
213. *Lafon G.M.*, 1978. Equilibrium criteria for two-component solids reacting with fixed composition in an aqueous phase – example: the magnesian calcites: discussion. *Am. J. Sci.*, 278, pp. 1455 – 1468.
214. *Langmuir D.*, 1971. The geochemistry of some carbonate ground waters in central Pennsylvania. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 35, pp. 1023 – 1045.
215. *Langmuir D.*, 1978. Uranium solution – mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, pp. 547 – 569.
216. *Larson T.E. and A.M. Buswell*, 1942. Calcium carbonate saturation index

- and alkalinity interpretations. *J. Am. Water Works Assoc.*, 34, pp. 1667 – 1684.
217. *Lasaga A.C.*, 1979. The treatment of multi-component diffusion and ion pairs in diagenetic fluxes. *Am. J. Sci.*, 279, pp. 324 – 346.
218. *Lasaga A.C. and H.D. Holland*, 1976. Mathematical aspects of non-steady-state diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, pp. 257 – 266.
219. *Lawrence J.R. and H.P. Taylor*, 1971. Deuterium and oxygen-18 correlation: clay minerals and hydroxides in Quaternary soils compared to meteoric waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 35, pp. 993 – 1003.
220. *Lawrence J.R., J.I. Drever, T.F. Anderson and H.K. Brueckner*, 1979. Importance of alteration of volcanic material in the sediments of Deep Sea Drilling Site 323: chemistry, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, pp. 573 – 588.
221. *Leckie J.O. and R.O. James*, 1974. Control mechanisms for trace metals in natural waters. *Aqueous-Environmental Chemistry of Metals*, ed. *A.J. Rubin*. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Mich., pp. 1 – 76.
222. *Lerman A.*, 1971. Time to chemical steady-states in lakes and ocean. *Nonequilibrium Concepts in Natural Water Systems*. *Am. Chem. Soc. Adv. Chem. Ser.* 106, pp. 30 – 76.
223. *Lerman A.*, 1977. Migrational processes and chemical reactions in interstitial waters. *The Sea*, Vol. 6, ed. *E.D. Goldberg, I.N. McCave, J.J. O'Brien and J.H. Steele*. Wiley-Interscience, New York, pp. 695 – 737.
224. *Lerman A.*, 1979. *Geochemical Processes*. Wiley-Interscience, New York, 481 pp.
225. *Li Y.-H. and S. Gregory*, 1974. Diffusion of ions in sea water and in deep sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38, pp. 703 – 714.
226. *Li Y.-H. J.L. Bishoff and G. Mathieu*, 1969. The migration of manganese in the Arctic Basin sediment. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 7, pp. 265 – 270.
227. *Likens G.E., F.H. Bormann, R.S. Pierce, J.S. Eaton and N.M. Johnson*, 1977. *Biogeochemistry of a Forested Ecosystem*. Springer-Verlag, New York, 135 pp.
228. *Livingstone D.A.*, 1963. Chemical composition of rivers and lakes. *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.* 440G, 64 pp.
229. *Luce R.W., R.W. Bartlett and G.A. Parks*, 1972. Dissolution kinetics of magnesium silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 36, pp. 35 – 50.
230. *Lynn D.C. and E. Bonatti*, 1965. Mobility of manganese in diagenesis of deep sea sediments. *Mar. Geol.*, 3, pp. 457 – 474.
231. *Mackenzie F.T. and R.M. Garrels*, 1966. Chemical mass balance between rivers and oceans. *Am. J. Sci.*, 264, pp. 507 – 525.
232. *Manheim F.T. and L.S. Waterman*, 1974. Diffusimetry (diffusion constant estimation) on sediment cores by resistivity probe. *Initial Rep. Deep Sea Drilling Proj.*, 22, pp. 663 – 670.

233. *Manov G.G., R.G. Bates, W.J. Hamer and S.F. Acree*, 1943. Values for the constants in the Debye - Hückel equation for activity coefficients. *J. Am. Chem. Soc.*, 65, pp. 1765 - 1767.
234. *Martens C.S. and M.B. Goldhaber*, 1978. Early diagenesis in transitional sedimentary environments of the White Oak River Estuary, North Carolina. *Limnol. Oceanogr.*, 23, pp. 428 - 441.
235. *Martin J.-M. and M. Meybeck*, 1979. Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Mar. Chem.*, 7, pp. 173 - 206.
236. *Maynard J.B.*, 1976. The long-term buffering of the oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, pp. 1523 - 1532.
237. *McDuff R.E. and J.M. Gieskes*, 1976. Calcium and magnesium profiles in DSDP waters: diffusion or reaction? *Earth Planet. Sci. Lett.*, 33, pp. 1 - 10.
238. *McLean D.*, 1965. The science of metamorphism in metals. Controls on Metamorphism, ed. *W.S. Pitcher and G.W. Flinn*. Oliver & Boyd, Edinburgh, pp. 103 - 118.
239. *Means J.L., D.A. Crerar, M.P. Borcsik and J.O. Duguid*, 1978. Adsorption of Co and selected actinides by Mn and Fe oxides in soils and sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, pp. 1763 - 1774.
240. *Meybeck M.*, 1979. Concentrations des eaux fluviales en éléments majeurs et apports en solution aux océans. *Rev. Géol. Dyn. Géogr. Phys.*, 21(3), pp. 215 - 246.
241. *Miller W.R. and J.I. Drever*, 1977a. Chemical weathering and related controls on surface water chemistry in the Absaroka Mountains, Wyoming. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, pp. 1693 - 1702.
242. *Miller W.R. and J.I. Drever*, 1977b. Water chemistry of a stream following a storm. Absaroka Mountains, Wyoming. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 88, pp. 286 - 290.
243. *Montgomery R.B.*, 1958. Water characteristics of the Atlantic Ocean and of the World Ocean. *Deep-Sea Res.*, 5, pp. 134 - 148.
244. *Morel F. and J.J. Morgan*, 1972. A numerical method for computing equilibria in aqueous chemical systems. *Environ. Sci. Technol.*, 6, pp. 58 - 67.
245. *Morgan J.J. and W. Stumm*, 1964. Colloid - chemical properties of manganese dioxide. *J. Colloid Sci.*, 19, pp. 347 - 359.
246. *Morse J.W.*, 1974a. Dissolution kinetics of calcium carbonate in sea water: III. A new method for the study of reaction kinetics. *Am. J. Sci.*, 274, pp. 97 - 101.
247. *Morse J.W.*, 1974b. Dissolution kinetics of calcium in sea water: V. Effects of natural inhibitors and the position of the lysocline. *Am. J. Sci.*, 274, pp. 638 - 647.
248. *Morse J.W. and R.A. Berner*, 1972. Dissolution kinetics of calcium carbonate in sea water: II. A kinetic origin for the lysocline. *Am. J. Sci.*, 272, pp. 840 - 851.
249. *Mottl M. and H.D. Holland*, 1978. Chemical exchange during hydrothermal

- alteration of basalt by seawater: I. Experimental results for major and minor components of seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, pp. 1103 – 1116.
250. *Muehlenbachs K. and R.N. Clayton*, 1972. Oxygen isotope studies of fresh and weathered submarine basalts. *Can. J. Earth Sci.*, 9, pp. 172 – 184.
251. *Murray J. W.*, 1975. The interaction of metal ions at the manganese dioxide – solution interface. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39, pp. 505 – 520.
252. *Nelson W.H. and W.G. Pierce*, 1968. Wapiti formation and Trout Peak trachyandesite, northern Wyoming, U.S.A. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, 49, pp. 47 – 64.
253. *Nordstrom D.K., L.N. Plummer, T.M.L. Wigley, T.J. Wolery, J.W. Ball, E.A. Jenne, R.L. Bassett, D.A. Crerar, T.M. Florence, B. Fritz, M.Hoffman, G.R. Holdren, Jr., G.M. Lafon, S.V. Mattigod, R.E. McDuff, F. Morel, M.M. Reddy, G. Sposito and J. Thraillkill*, 1979. A comparison of computerized chemical models for equilibrium calculations in aqueous systems. *Chemical Modeling in Aqueous Systems*, ed. E.A. Jenne. Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 93, pp. 892.
254. *Norton D.*, 1974. Chemical mass transfer in the Rio Tanama system, west-central Puerto Rico. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38, pp. 267 – 277.
255. *Nriagu J.O.*, 1972. Stability of vivianite and ion pair formation in the system $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 36, pp. 454 – 470.
256. *Nriagu J.O., A.L.W. Kemp, H.T.K. Wong and N. Harper*, 1979. Sedimentary record of heavy metal pollution in Lake Erie. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, pp. 247 – 258.
257. *Ollier C.D.*, 1969. *Weathering*. Oliver & Boyd, Edinburgh, 304 pp.
258. *O'Neil J.R.*, 1979. Stable isotope geochemistry of rocks and minerals. *Lectures in Isotope Geology*, ed. E. Jäger and J.C. Hunziker. Springer-Verlag, New York, pp. 236 – 263.
259. *Pačes T.*, 1972. Chemical characteristics and equilibration in natural water – felsic rock – CO_2 system. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 36, pp. 217 – 240.
260. *Pačes T.*, 1973. Steady-state kinetics and equilibrium between ground water and granitic rock. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, pp. 2641 – 2663.
261. *Pačes T.*, 1976. Kinetics of natural water system. Interpretation of Environmental Isotope and Hydrochemical Data in Groundwater Hydrology. International Atomic Energy Agency, Vienna, pp. 85 – 108.
262. *Parker V.B., D.D. Wagman and W.H. Evans*, 1971. Selected values of chemical thermodynamic properties. U.S. National Bureau of Standards Technical Note 270 – 6, 106 pp.
263. *Parkhurst D.L., D.C. Thorstenson and L.N. Plummer*, 1980. PHREEQE – A computer program for geochemical calculations. U.S. Geol. Surv. Water – Resources Investigations 80 – 96, 210 pp.
264. *Parks G.A.*, 1965. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides and aqueous hydroxo complex systems. *Chem. Rev.*, 65, pp. 177 – 198.

265. *Parks G.A.*, 1967. Aqueous surface chemistry of oxides and complex oxide minerals. Equilibrium Concepts in Natural Water Systems. Am. Chem. Soc. Adv. Chem. Ser. 67, pp. 121 – 160.
266. *Patterson R.J. and D.J.J. Kinsman*, 1977. Marine and continental groundwater sources in a Persian Gulf coastal sabkha. Am. Assoc. Pet. Geol. Stud. Geol., 4, pp. 381 – 397.
267. *Pearson F.J., Jr. and T.B. Coplen*, 1978. Stable isotope studies of lakes. Lakes – Chemistry, Geology, Physics, ed. A. Lerman. Springer-Verlag, New York, pp. 325 – 339.
268. *Peterson M.N.A.*, 1966. Calcite: rates of dissolution in a vertical profile in the central Pacific. Science, 154, pp. 1542 – 1544.
269. *Petrovic R., R.A. Berner and M.B. Goldhaber*, 1976. Rate control in dissolution of alkali feldspars: I. Study of residual feldspar grains by X-ray photoelectron spectroscopy. Geochim. Cosmochim. Acta, 40, pp. 537 – 548.
270. *Pickard G.L.*, 1975. Descriptive Physical Oceanography, 2nd ed. Pergamon Press, Oxford, 214 pp.
271. *Plummer L. N.*, 1977. Defining reactions and mass transfer in part of the Floridan Aquifer. Water Resour. Res., 13, pp. 801 – 812.
272. *Plummer L.N. and W. Back*, 1980. The mass balance approach: application to interpreting the chemical evolution of hydrologic system. Am. J. Sci., 280, pp. 130 – 142.
273. *Plummer L.N. and F.T. Mackenzie*, 1974. Predicting mineral solubility from rate data: application to the dissolution of magnesian calcites. Am. J. Sci., 274, pp. 61 – 83.
274. *Plummer L.N. and T.M.L. Wigley*, 1976. The dissolution of calcite in CO_2 -saturated solutions at 25°C and 1 atmosphere total pressure. Geochim. Cosmochim. Acta, 40, pp. 191 – 202.
275. *Plummer L.N., B.F. Jones and A.H. Truesdell*, 1976. WATEQF – a FORTRAN IV version of WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibrium in natural waters. U.S. Geol. Survey Water Resour. Invest. 76 – 13, 61 pp.
276. *Plummer L.N., D.L. Parkhurst and D.R. Kosiur*, 1975. MIX2: a computer program for modeling chemical reactions in natural waters. U.S. Geol. Surv. Water Resour. Invest. 75 – 76, 73 pp.
277. *Plummer L.N., D.L. Parkhurst and T.M.L. Wigley*, 1979. Critical review of the kinetics of calcite dissolution and precipitation. Chemical Modeling in Aqueous Systems, ed. E.A. Jenne. Am. Chem. Soc. Symp. Ser. 93, pp. 537 – 573.
278. *Posnjak E.*, 1940. Deposition of calcium sulfate from sea water. Am. J. Sci., 238, pp. 559 – 568.
279. *Press F.T. and R. Siever*, 1974. Earth. W.H. Freeman, San Francisco, 945 pp.

280. Redfield A.C., B.J. Ketchum and F.A. Richards, 1963. The influence of organisms on the composition of sea water. *The Sea*, Vol. 2, ed. M.N. Hill. Wiley-Interscience, New York, pp. 26 – 77.
281. Reeder S.W., B. Hitchon and A.A. Levinson, 1972. Hydrogeochemistry of the surface waters of the Mackenzie River drainage basin, Canada: I. Factors controlling inorganic composition. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 36, pp. 825 – 865.
282. Reesman A.L., E.E. Pickett and W.D. Keller, 1969. Aluminum ions in aqueous solutions. *Am. J. Sci.*, 267, pp. 99 – 113.
283. Reuter J.H. and E.M. Perdue, 1977. Importance of heavy metal – organic matter interactions in natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, pp. 325 – 334.
284. Reynolds R.C., 1971. Clay mineral formation in an alpine environment. *Clays Clay Miner.*, 19, pp. 361 – 374.
285. Reynolds R.C. and J. Hower, 1970. The nature of interlayering in mixed-layer illite/montmorillonites. *Clays Clay Miner.*, 18, pp. 25 – 36.
286. Reynolds R.C. and N.M. Johnson, 1972. Chemical weathering in the temperate glacial environment of the Northern Cascade Mountains. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 36, pp. 537 – 544.
287. Rickard D.T., 1969. The chemistry of iron sulfide formation at low temperatures. *Stockh. Contrib. Geol.*, 20, pp. 67– 95.
288. Riley J.P. and R. Chester, 1971. *Introduction to Marine Chemistry*. Academic Press, New York, 465 pp.
289. Ristvet B.L., 1978. Reverse weathering reactions within Recent nearshore sediments, Kaneohe Bay, Oahu, Defense Nuclear Agency Report, 314 pp.
290. Roberts W.M.B., A.L. Walker and A.S. Buchanan, 1969. The chemistry of pyrite formation in aqueous solution and its relation to the depositional environment. *Miner. Deposita*, 4, pp. 18 – 29.
291. Robie R.A., B.S. Hemingway and J.R. Fisher, 1978. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298. 15 K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and at higher temperatures. *U.S. Geol. Surv. Bull.* 1452, 456 p.
292. Robinson R.A. and R.H. Stokes, 1965. *Electrolyte Solutions*, 2nd ed. Butterworth, London, 559 pp.
293. Rooth C.G. and H.G. Ostlund, 1972. Penetration of tritium into the Atlantic thermocline. *Deep-Sea Res.*, 19, pp. 481 – 492.
294. Runnels D.D., 1969. Diagenesis, chemical sediments and the mixing of natural waters. *J. Sediment. Petrol.*, 39, pp. 1188 – 1201.
295. Russell K.L., 1970. Geochemistry and halmyrolysis of clay minerals, Rio Ameca, Mexico. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 34, pp. 893 – 907.
296. Sayles F.L., 1979. The composition and diagenesis of interstitial solutions: I. Fluxes across the seawater – sediment interface in the Atlantic Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, pp. 527 – 545.
297. Sayles F.L. and P.C. Mangelsdorf, 1977. The equilibration of clay minerals

- with sea water: exchange reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, pp. 951 – 960.
298. Sayles F.L. and P. C. Mangelsdorf, 1979. Cation-exchange characteristics of Amazon River suspended sediment and its reaction with seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, pp. 767 – 779.
299. Schindler P.W., 1981. Surface complexes at oxide – water interfaces. Adsorption at the Solid – Liquid Interface, ed. M.A. Anderson and M. Rubin. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Mich.
300. Ščlater F.R., E. Boyle and J.M. Edmond, 1976. On the marine geochemistry of nickel. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 31, pp. 119 – 128.
301. Sheppard S.F.M., R.L. Nielsen and H.P. Taylor, 1969. Oxygen and hydrogen isotope ratios of clay minerals from porphyry copper deposits. *Econ. Geol.*, 64, pp. 755 – 777.
302. Sholkovitz E.R., 1973. Interstitial water chemistry of Santa Barbara Basin sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, pp. 2043 – 2073.
303. Sholkovitz E.R., 1976. Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, pp. 831 – 846.
304. Sillén L.G., 1961. The physical chemistry of sea water. *Oceanography*, ed. M. Sears. American Association for the Advancement of Science, Washington, D.C., pp. 549 – 581.
305. Sillén L.G. and A.E. Martell, 1964. Stability Constants of Metal – Ion Complexes. Spec. Publ. 17. The Chemical Society, London, 356 pp.
306. Singer P.C. and W. Stumm, 1970. Acidic mine drainage: the rate determining step. *Science*, 167, pp. 1121 – 1123.
307. Smith C.L. and J.I. Drever, 1976. Controls on the chemistry of springs at Teels Marsh, Mineral County, Nevada. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, pp. 1081 – 1093.
308. Smith J.W., 1975. Stable isotope studies and biological element cycling. *Environ. Chem.*, 1, pp. 1 – 21.
309. Stewart F.H., 1963. Marine evaporites. *Data of Geochemistry*, 6th ed. U.S. Geol. Surv. Prof. Pap. 440Y, 52 pp.
310. Stumm W., 1978. What is the pe of the sea? *Thalassia Jugosl.*, 14, pp. 197 – 208.
311. Stumm W. and P. Baccini, 1978. Man-made perturbation of lakes. *Lakes – Chemistry, Geology, Physics*, ed. A. Lerman, Springer-Verlag, New York, pp. 91 – 126.
312. Stumm W. and J.J. Morgan, 1981. *Aquatic Chemistry*, 2nd Ed. Wiley-Interscience, New York, 780 pp.
313. Stumm-Zollinger E., 1971. Die bakterielle Oxydation von Pyrit. *Arch. Mikrobiol.*, 83, pp. 110 – 119.
314. Suarez D.L. and D. Langmuir, 1976. Heavy metal relationships in a Pennsylvania soil. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, pp. 589 – 598.
315. Takahashi T., 1975. Carbonate chemistry of sea water and the calcite compen-

- sation depth in the oceans. *Dissolution of Deep-Sea Carbonates*. Cushman Found. Spec. Publ. 13, pp. 11 – 26.
316. Tardy Y., 1971. Characterization of the principal weathering types by the geochemistry of waters from some European and African crystalline massifs. *Chem. Geol.*, 7, pp. 253 – 271.
 317. Tardy Y. and J.-Y. Gac, 1979. Contrôle de la composition chimique des solutions par la précipitation des minéraux dans les sols: Ebauche d'un modèle thermodynamique pour la formation des argiles. *Sci. Sol.*, 2 – 3, pp. 107 – 123.
 318. Tardy Y. and R.M. Garrels, 1974. A method of estimating the Gibbs energies of formation of layer silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38, pp. 1101 – 1116.
 319. Tessenow U., 1974. Lösungs-, Diffusions-, und Sorptionsprozesse in der Oberschicht von Seesedimenten. *Arch. Hydrobiol Suppl.*, 47, pp. 1 – 79.
 320. Thompson G., 1973. A geochemical study of the low-temperature interaction of sea water and oceanic igneous rocks. *Am. Geophys. Union Trans.*, 54, pp. 1015 – 1019.
 321. Thompson J.B., Jr., 1955. The thermodynamic basis for the mineral facies concept. *Am. J. Sci.*, 53, pp. 65 – 103.
 322. Thorstenson D.C. and L.N. Plummer, 1977. Equilibrium criteria for two-component solids reacting with fixed composition in an aqueous phase – example: the magnesian calcites. *Am. J. Sci.*, 277, pp. 1203 – 1223.
 323. Tómasson J. and H. Kristmannsdóttir, 1972. High temperature alteration minerals and thermal brines, Reykjanes, Iceland. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 36, pp. 124 – 134.
 324. Toth D.J. and A. Lerman, 1977. Organic matter reactivity and sedimentation rates in the ocean. *Am. J. Sci.*, 277, pp. 465 – 485.
 325. Tripathi V.S., 1979. Comments on "Uranium solution – mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits." *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, pp. 1989 – 1990.
 326. Truesdale G.A., A.L. Downing and G.F. Lowden, 1955. The solubility of oxygen in pure water and in sea water. *J. Appl. Chem.*, 5 pp. 53 – 62.
 327. Truesdell A.H. and B.F. Jones, 1974. WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters. *J. Res. U.S. Geol. Surv.*, 2, pp. 233 – 274.
 328. Turekian K.K., 1971a. Elements, geochemical distribution of. *Encyclopedia of Science and Technology*, Vol. 4, McGraw-Hill, New York, pp. 627 – 630.
 329. Turekian K.K., 1971b. Rivers, tributaries and estuaries. *Impingement of Man on the Oceans*, ed. D.W. Hood. Wiley-Interscience, New York, pp. 9 – 74.
 330. U.S. Environmental Protection Agency, 1971. Inorganic Sulfur Oxidation by Iron-Oxidizing Bacteria. *Water Pollut. Control Res. Ser.* 14010 – DAY – 06/71. Superintendent of Documents, Washington, D.C.
 331. Usiglio M.J., 1849. Études sur la composition de l'eau de la Méditerranée et

- sur l'exploitation des sels qu'elle contient. *Ann. Chim. Phys.*, 27(3), pp. 172 – 191.
332. *Van Olphen H.*, 1963. *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*. Wiley-Interscience, New York, 301 pp.
333. *Wagman D.D., W.H. Evans, V.B. Parker, I. Halow, S.M. Bailey and R.H. Schumm*, 1968. *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*. U.S. National Bureau of Standards Technical Note 270 – 3, 264 pp.
334. *Wagman D.D., W.H. Evans, V.B. Parker, I. Halow, S.M. Bailey and R.H. Schumm*, 1969. *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties*. U.S. National Bureau of Standards Technical Note 270 – 4, 141 pp.
335. *Walton A.W.*, 1978. Evaporites: relative humidity control of primary mineral facies: a discussion. *J. Sediment. Petrol.*, 48, pp. 1357 – 1359.
336. *Westall J. C. and H.Hohl*, 1980. A comparison of electrostatic models for the oxide/solution interface. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 12, p. 265 – 294.
337. *Westall J.C., J.L. Zachary and F.M.M. Morel*, 1976. MINEQL, a computer program for the calculation of chemical equilibrium composition of aqueous systems. Parsons Laboratory, Massachusetts Institute of Technology, Technical Note 18, 91 pp.
338. *Wetzel R.G.*, 1975. *Limnology*. Saunders, Philadelphia, 743 pp.
339. *White D.E.*, 1965. Saline waters of sedimentary rocks. *Fluids in Subsurface Environments – A Symposium*. Am. Assoc. Pet. Geol. Mem. 4, pp. 342 – 366.
340. *Wigley T.M.L.*, 1976. Effect of mineral precipitation on isotopic composition and ^{14}C dating of ground water. *Nature*, 263, pp. 219 – 221.
341. *Wigley T.M.L.*, 1977. WATSPEC: a computer program for determining the equilibrium speciation of aqueous solutions. *Br. Geomorphol. Res. Group Tech. Bull.*, 20, 48 pp.
342. *Wigley T.M.L. and L.N. Plummer*, 1976. Mixing of carbonate waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, pp. 989 – 995.
343. *Wigley T.M.L., L.N. Plummer and F.J. Pearson*, 1978. Mass transfer and carbon isotope evolution in natural water systems. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, pp. 1117 – 1139.
344. *Willey L.M., Y.K. Kharaka, T.S. Presser, J.B. Rapp and I. Barnes*, 1975. Short chain aliphatic acid anions in oil field waters and their contribution to the measured alkalinity. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39, pp. 1707 – 1711.
345. *Williams J.D.H., J.-M. Jaquet and R.L. Thomas*, 1976. Forms of phosphorus in the surficial sediments of Lake Erie. *J. Fish. Res. Can.*, 33, pp. 413 – 429.
346. *Wilson T.R.S.*, 1975. Salinity and the major elements of sea water. *Chemical Oceanography*, 2nd ed., Vol. 1, ed. J.P. Riley and G. Skirrow. Academic Press, New York, pp. 365 – 413.
347. *Wolery T.J.*, 1978. Some chemical Aspects of Hydrothermal Processes at Mid-Oceanic Ridges – A Theoretical Study. Ph.D. Thesis, Northwestern University, Evanston, Ill.
348. *Wolery T.J. and N.L. Sleep*, 1976. Hydrothermal circulation and geochemical flux at mid-ocean ridges. *J. Geol.*, 84, pp. 249 – 275.

349. *Wollast R.*, 1967. Kinetics of the alteration of K-feldspar in buffered solutions at low temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 31, pp. 635 – 648.
350. *Wollast R.*, 1974. The silica problem. *The Sea*, Vol. 5, ed. *E.D. Goldberg*, Wiley-Interscience, New York, pp. 359 – 392.
351. *Wood J.R.*, 1975. Thermodynamics of brine – salt equilibria: I. The systems $\text{NaCl-KCl-MgCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{NaCl-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39, pp. 1147 – 1163.
352. *Zobrist J. and W. Stumm*, 1979. Wie sauber ist das schweizer Regenwasser? EAWAG, Dübendorf, Switzerland, 11 pp.
353. *Zobrist J. and W. Stumm*, 1981. Chemical dynamics of the Rhine catchment area in Switzerland: extrapolation to the "pristine" Rhine river input into the ocean. Proceedings of the Review and Workshop on River Inputs to Ocean Systems, Food and Agriculture Organization, Rome, in press.

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

- | | |
|---|--|
| <p>Адамс (Adams) 338, 416
 Акри (Acree) 422
 Аллен (Allen) 419
 Аль-Друби (Al-Droubi) 239, 408, 415
 Андерсон (Anderson) 106, 421
 Антуилер (Antweiler) 16, 344, 345, 413
 Бадотт (Badaut) 415
 Бакер (Baker) 412
 Бакини (Baccini) 337, 339, 426
 Барнс (Barnes) 20, 21, 224 – 225, 326, 360, 408, 420, 428
 Бартлетт (Bartlett) 421
 Баршад (Barshad) 230, 408
 Басуэлл (Buswell) 36, 420
 Батлер (Butler) 258 – 259, 411
 Бахэнэн (Buchanan) 425
 Бейли (Bailey) 428
 Бейнбридж (Bainbridge) 412
 Бейтс (Bates) 422
 Бек (Beck) 343, 358, 409
 Бендер (Bender) 414
 Бен-Яков (Ben-Yaakov) 40, 409
 Бергер (Berger) 74, 75, 79, 409
 Берд (Bird) 417
 Бернер (Berner) 40, 44, 68, 74, 75, 141 – 148, 156 – 157, 277, 312, 321, 333, 337, 349, 365, 367 – 370, 376, 399, 409</p> | <p>Бернолли (Bernoulli) 418
 Берри (Berry) 420
 Бертин (Bertinc) 420
 Бертон (Burton) 287, 411
 Биллингс (Billings) 418
 Бишофф (Bischoff) 147, 277, 283, 285 – 286, 409 – 410, 421
 Блох (Bloch) 283, 410
 Бойль (Boyle) 267, 269, 271, 410, 426
 Бокье (Bocquire) 414
 Болл (Ball) 360, 408, 423
 Боллард (Ballard) 412
 Бонатти (Bonatti) 333, 421
 Боннер (Bonner) 46, 416
 Борг (Bourg) 346, 410
 Борг (Board) 267, 410
 Борманн (Bormann) 421
 Бострём (Boström) 284, 410
 Боттинга (Bottinga) 379, 410
 Брамлетт (Bramlette) 75, 410
 Браун (Brown) 417
 Браунлау (Brownlow) 44
 Брей (Bray) 416
 Брейч (Braitsch) 257, 264, 410
 Брек (Breck) 296, 323, 337, 410
 Бризе (Briese) 416
 Брикер (Bricker) 111, 198 – 201, 400, 410, 412</p> |
|---|--|

- Бриндли (Brindley) 85, 411
 Брокер (Broecker) 265, 272, 276, 287, 392, 411
 Брукнер (Brueckner) 421
 Бруэр (Brewer) 270, 410
 Брэдли (Bradley) 416
 Бузенберг (Busenberg) 155 — 157, 205, 375, 411
 Бут (Booth) 410
 Бух (Buch) 46, 411
 Бэк (Back) 19, 71 — 72, 408, 424
Ван Андел (Van Andel) 412
 Ван Денбург (Van Denburgh) 242, 419
 Ван Олфен (Van Olphen) 106, 428
 Вецель (Wetzel) 329, 337, 428
 Вуд (Wood) 257, 429
Гак (Gac) 242, 363, 406, 415, 427
 Галловей (Galloway) 339, 415
 Гарлик (Garlick) 393, 415
 Гаррелс (Garrels) 9 — 13, 21, 33, 44, 56, 68, 79, 124, 134, 152, 162 — 171, 178 — 179, 188, 199 — 200, 204, 206, 206, 213, 217, 233 — 235, 243, 273 — 274, 278, 280 — 282, 296, 299, 312, 313, 318 — 319, 339, 349, 352, 390, 394, 399, 415, 417, 418, 421, 427
 Гаррисон (Garrison) 418
 Гейдел (Gaide) 77, 411
 Геллер-Келлаи (Heller-Kellai) 278, 417
 Гиббс (Gibbs) 189 — 191, 208, 210, 415
 Гизи (Giesy) 343, 416
 Гиллайли (Gillyly) 10
 Гискес (Gieskes) 39, 74, 79, 413, 415, 422
 Говард (Howard) 152, 415
 Годфри (Godfrey) 410, 412
 Голдман (Goldman) 418
 Гольдхабер (Goldhaber) 277, 324 — 325, 390, 416, 422, 424
 Гордон (Gordon) 412
 Грант (Grant) 413
 Грауштайн (Graustein) 158, 345, 416
 Граф (Graf) 412
 Грегори (Gregory) 39, 421
 Гресенс (Gresens) 68, 416
 Грим (Grim) 89, 106, 416
 Грин (Green) 412
 Гросс (Gross) 266, 416
 Гуд (Gude) 408
 Гунтер (Gunter) 410
Даймонд (Dymond) 412
 Дансгард (Dansgaard) 380, 412
 Датт (Dutt) 372, 413
 Дауфин (Dauphin) 414
 Девис (Davies C.W.) 32, 412
 Дейвис (Davis J.A.) 346, 412
 Дейвис (Davis J.S.) 226 — 227, 412
 Дейвис (Davis R.Jr.) 46, 416
 Дейвис (Davis S.N.) 21, 412
 Де Вьест (De Wiest) 21, 412
 Дегенс (Degens) 345, 412
 Делани (Delany) 417
 Джеймс (James) 95, 354, 359, 419, 421
 Джексон (Jackson) 102, 419
 Дженне (Jenne) 98, 356, 359, 376, 406, 419, 423
 Джоли (Joly) 272 — 273, 419
 Джонс (Jones B.F.) 233, 242 — 243, 245 — 251, 264, 346, 360, 414, 419, 424, 424
 Джонс (Jones D.C.) 390, 420
 Джонс (Jones T.A.) 417
 Джонсон (Johnson) 201 — 205, 421, 425
 Диксон (Dickson) 285 — 286, 409
 Доннелли (Donnelly) 284, 412
 Дривер (Drever) 16, 65, 103 — 105, 180 — 181, 209 — 221, 244, 251 — 255, 275 — 278, 282 — 283, 285, 287, 344 — 345, 358, 412, 413, 421 — 422, 426
 Друби (Droubi) 239, 413
Зак (Zak) 411
 Захари (Zachary) 428
 Зиберт (Siebert) 411
 Зингер (Singer) 77, 143, 426
Имбоден (Imboden) 365, 372, 391, 392, 418
 Инч (Inch) 419
 Итон (Eaton) 421
Йореског (Jöreskog) 185, 419
Кадле (Cadle) 419
 Каппен (Cullen) 414
 Камерон (Cameron) 267, 411
 Каплан (Kaplan) 277, 390, 411, 416, 419

- Каруссио (Caruccio) 77, 411
 Келлер (Keller) 425
 Келлогг (Kellogg) 390, 419
 Кемп (Kemp) 423
 Кеннеди (Kennedy) 222 — 223, 385, 419 — 420
 Керри (Cherry) 21, 106, 296, 376, 411, 414
 Кестер (Chester) 270, 287, 425
 Кетчам (Ketchum) 425
 Кидд (Kidd) 418
 Кинсман (Kinsman) 257 — 261, 420, 424
 Кланси (Clancy) 410
 Классен (Claassen) 373, 411
 Клейпул (Claypool) 390, 411
 Клейтон (Clayton) 283, 381, 385, 411, 423
 Клеменси (Clemency) 155 — 157, 205, 375 411
 Кливс (Cleaves) 198 — 201, 221, 410, 412
 Клинкхаммер (Klinkhammer) 414
 Клован (Klován) 185, 418, 419, 420
 Клотц (Klotz) 33, 420
 Колье (Collier) 413
 Конли (Conley) 269, 412
 Конуэй (Conway) 280, 412
 Коплен (Coplen) 97, 393, 416, 424
 Коржинский 124, 420
 Корлисс (Corliss) 284 — 285, 412
 Корренс (Correns) 152, 412
 Косиэр (Kosiur) 424
 Крайст (Christ) 33, 44, 56, 79, 111, 134, 296, 299, 312, 313, 318, 349, 399, 411, 415
 Крейг (Craig) 382, 412, 418
 Крейн (Crane) 412
 Крейтлер (Kreitler) 390, 420
 Крерар (Crerar) 422, 423
 Кристманнсдоттир (Kristmannsdóttir) 285, 427
 Кром (Krom) 343, 420
 Кромак (Cromack) 416
 Кромуэлл (Cromwell) 411
 Кронберг (Kronberg) 338, 420
 Кхарака (Kharaka) 97, 360, 420, 428
 Кхаркар (Kharkar) 269, 420
 Лайкенс (Likens) 14 — 15, 76, 196 — 198, 220, 421
 Ла-Марше (LaMarche) 408
 Лангмуир (Langmuir) 22, 46, 71 — 73, 79, 339, 343, 344, 351 — 352, 356, 419, 420, 426
 Ларсон (Larson) 46, 420
 Ласага (Lasaga) 40, 365, 372, 421
 Лафон (Lafon) 68, 420, 423
 Лацрус (Lazrus) 419
 Леверзи (Leversee) 416
 Левинсон (Levinson) 425
 Леки (Leckie) 95, 346, 359, 412, 421
 Леонардос (Leonardos) 420
 Лерман (Lerman) 22, 44, 365, 368, 370 — 372, 376, 421, 427
 Ли (Li) 39, 346, 411, 421
 Ливингстон (Livingstone) 278, 421
 Линн (Lynn) 333, 421
 Лион (Lyon) 419
 Лисс (Liss) 287, 411
 Лоренс (Lawrence) 387, 389, 413, 421
 Льюс (Luce) 148 — 151, 157, 206, 421
 Магпион (Maglione) 242, 414
 Маеда (Mayeda) 412
 Мак-Дафф (McDuff) 365, 413, 422, 423
 Маккензи (Mackenzie) 9 — 10, 21, 31, 68, 124, 134, 162 — 167, 178 — 179, 199 — 200, 204, 206, 208, 213, 217, 233 — 235, 243, 273 — 275, 278, 280 — 282, 415, 417, 421, 424
 Мак-Ки (McKee) 103, 104, 413
 Мак-Лин (McLean) 137 — 139, 422
 Мак-Нотон (MacNaughton) 95, 419
 Малькольм (Malcolm) 220 — 223, 385, 420
 Мангельсдорф (Mangelsdorf) 99, 101, 276, 425, 426
 Манов (Manov) 33, 422
 Манхейм (Mánheim) 368, 421
 Мартелл (Martell A.E.) 399, 426
 Мартепп (Martell E.A.) 419
 Мартенс (Martens) 324 — 325, 422
 Мартин (Martin) 340, 422
 Махон (Mahon) 20, 386, 414
 Межерис (Measures) 413
 Мейбек (Meybeck) 273, 340, 422
 Мейнард (Maynard) 275 — 277, 283, 285, 422
 Меритт (Meritt) 419
 Меррей (Murray) 356, 423
 Мерфи (Murphy) 105, 413
 Матью (Mathieu) 421
 Миллер (Miller) 16, 213 — 221, 422
 Минс (Means) 356, 422
 Минтс (Meents) 412

Мишар (Michard) 414
 Мишель (Michel) 418
 Моватт (Mowatt) 90, 418
 Монтадерт (Montadert) 418
 Монтгомери (Montgomery) 266, 422
 Морган (Morgan) 44, 50, 55, 79, 106,
 134, 295, 318, 337, 356, 359 — 360,
 422, 426
 Морел (Morel) 360, 422, 423, 428
 Морзе (Morse) 74, 75, 142 — 145, 409,
 422
 Моттл (Mottl) 285, 422
 Мюленбахс (Muehlenbachs) 283, 423
 Мюллер (Müller) 418

Нелсон (Nelson) 216, 423
 Несбитт (Nesbitt) 410, 417
 Нигрини (Nigrini) 417
 Николсон (Nicholson) 411
 Нильсен (Nielsen) 426
 Нордстром (Nordström) 361, 363, 408,
 423
 Нортон (Norton) 205 — 213, 218, 423
 Нриагу (Nriagu) 339, 347, 423

Оксбург (Oxburg) 418
 Оллир (Ollier) 159, 423
 О'Нейл (O'Neil) 224 — 225, 379, 393,
 408, 414, 423
 Остланд (Ostlund) 391, 425
 Оуэн (Owen) 46, 416

Паркер (Parker) 399, 423, 426
 Паркс (Parks) 95, 421, 423, 424
 Паркурст (Parkhurst) 157, 363, 423, 424
 Паттерсон (Patterson) 257 — 258, 419,
 424

Пачес (Paçes) 119, 154 — 157, 180,
 182, 183, 213, 423
 Пейдженкопф (Pagenkopf) 22
 Перди (Perdue) 344, 345, 409, 425
 Перри (Perry) 319, 390, 415, 418
 Петерсон (Peterson) 74, 75, 284, 410, 424
 Петрович (Petrović) 156, 424
 Пикард (Pickard) 268, 424
 Пикетт (Pickett) 425
 Пирс (Pierce R.S.) 421
 Пирс (Pierce W.G.) 216, 423
 Пирсон (Pearson) 393, 424, 428
 Пламмер (Plummer) 31, 62, 68, 71, 73, 79,
 145, 157, 188, 360, 363, 373, 389,
 423, 424, 428

Позняк (Posnjak) 257, 424
 Ползер (Polzer) 414
 Пресс (Press) II, 424
 Прессер (Presser) 428
 Притчард (Pritchard) 267, 411

Райли (Riley) 270, 287, 425
 Райт (Wright) 418
 Раннеллс (Runnells) 62, 425
 Расселл (Russell) 98, 425
 Редфилд (Redfield) 319, 425
 Реймент (Reyment) 419
 Рейнолдс (Reynolds) 90, 201—205, 425
 Рейнуотер (Rainwater) 22
 Рейтер (Reuter) 344, 345, 409, 425
 Реттинг (Retting) 419
 Ридер (Reeder) 191—196, 425
 Рикард (Rickard) 349, 425
 Рисман (Reesman) 112, 399, 425
 Риствет (Ristvet) 282, 425
 Ристо (Risto) 419
 Риттенберг (Rittenberg) 390, 419
 Ричардс (Richards) 425
 Роберсон (Roberson) 414
 Робертс (Roberts) 349, 425
 Роби (Robie) 400, 417, 425
 Робинсон (Robinson) 39, 425
 Розенсон (Rozenzon) 278, 417
 Рубин (Rubin) 106
 Рут (Rooth) 391, 425
 Рэпп (Rapp) 408, 428

Сакаи (Sakai) 411
 Сантос (Santos A.M.) 420
 Сантос (Santos P. De Souza) 85, 411
 Сейнс (Sayles) 40, 99, 101, 276, 282—283,
 425, 426

Сердам (Surdam) 413
 Сивер (Si ever) II, 424
 Силва (Sylva) 360, 414
 Силлен (Sillén) 281, 399, 426
 Сита (Cita) 418
 Скирроу (Skirrow) 287
 Склаш (Sclash) 414
 Сколс (Scholes) 46, 416
 Слип (Sleep) 275, 284—285, 428
 Смит (Smith C.L.) 244, 251—255, 413, 426
 Смит (Smith J.W.) 390, 426
 Соллинс (Sollins) 416
 Спол (Spoel) 419
 Стокс (Stokes) 39, 425
 Стюарт (Stewart) 256, 426
 Суарес (Suarez) 356, 426
 Сюй (Ilsü) 278, 418

- Такахаси** (Takahashi) 74, 426
Тарди (Tardy) 169—174, 178, 363, 394, 408, 413—415, 427
Тейлор (Taylor) 387, 421, 426
Тессенов (Tessenow) 347, 427
Тетчер (Thatcher) 22
Толлман (Tallman) 411
Томас (Thomas) 428
Томассон (Tomasson) 285, 427
Томпсон (Thompson) 283—285, 418, 427
Торстенсон (Thorstenson) 68, 423, 427
Тот (Toth) 370—371, 427
Трешчасес (Trescases) 408
Трипати (Tripathi) 345, 427
Трусдейл (Truesdale) 328, 427
Трусделл (Truesdell) 360, 424, 427
Турекьян (Turekian) 269, 340, 420, 427

Уагман (Wagman) 399, 423, 428
Уайт (White A.A.) 373, 411
Уайт (White D.E.) 261, 264, 428
Уигли (Wigley) 62, 145, 157, 360, 389, 392, 423—424, 428
Уидмер (Widmer) 346, 414
Уилли (Willey) 263, 345, 428
Уилсон (Wilson) 270, 428
Уильямс (Williams) 330, 428
Уир (Weare) 416
Уолери (Wolery) 275, 284—285, 363, 423, 428
Уолкер (Walker) 425
Уолласт (Wollast) 68, 149, 152—156, 277, 415, 428, 429
Уолтон (Walton) 260, 428
Уонг (Wong) 423
Уотерман (Waterman) 368, 421
Усиглио (Usiglio) 255—256, 427
Уэйер (Weyer) 414
Уэрби (Werby) 12, 419
Уэстолл (Westall) 95, 354, 360, 428

Файф (Fyfe) 147, 409, 420
Фарди (Fardy) 360, 414
Фэт (Feth) 178, 414
Фишер (Fisher) 425
Флоренс (Florence) 423
Фор (Faure) 393, 414
Франшто (FranchotEAU) 284, 412
Фридман (Friedman) 262, 379, 412, 414, 417
Фриц (Freeze) 21, 106, 376, 414
Фриц (Fritz) 178, 360, 363, 408, 413—414, 423

Фролих (Froelich) 324—325, 414
Фуйяк (Fouillac) 363, 414

Хамер (Hamer) 422
Хаммонд (Hammond) 414
Хамфрис (Humphris) 285, 418
Хант (Hunt) 21, 415
Харви (Harvie) 255, 416
Харди (Hardie) 233—244, 247—249, 260, 264, 414, 416
Харнед (Harned) 46, 416
Харпер (Harper) 423
Харрисс (Harriss) 338, 416
Харт (Hart) 285, 416
Хартман (Hartman) 414
Хауэр (Hower J.) 90, 262, 418, 425
Хауэр (Hower M.E.) 418
Хелгесон (Helgeson) 154—156, 174, 177, 206, 208, 361—363, 399, 417
Хеллвиг (Hellwig) 253, 417
Хем (Hem) 21, 22, 347, 356—358, 359, 417
Хемингуэй (Hemingway) 400, 417, 425
Херцен (Herzen) 412
Хесс (Hess) 119, 134, 417
Хили (Healy) 354, 419
Химмельберг (Himmelberg) 406
Хит (Heath) 414
Хитчон (Hitchon) 261—263, 417, 425
Хол (Hohl) 95, 354, 428
Холдрен (Holdren) 156—157, 409, 418, 423
Холланд (Holland) 22, 71—72, 79, 274—275, 278, 285—287, 319, 365, 372, 390, 412, 418, 421—422
Холсер (Hols er) 411
Холт (Holt) 390, 418
Хондзё (Honjo) 74, 418
Хостетлер (Hostetler) 339, 352, 411, 418
Хоффман (Hoffman) 423
Хюбнер (Huebner) 418
Хэло (Halow) 428
Хэншоу (Hanschaw) 19, 71, 72, 97, 408, 416

Целльвегер (Zellweger) 419
Цобрист (Zobrist) 14, 76, 226—228, 412, 429

Чан (Chan) 413
Чеверри (Cheverry) 413

Шаффер (Shaffer) 413
Шейк (Shaikh) 411
Шеппард (Sheppard R.A.) 408

Шеплард (Sheppard S.F.M.) 383, 426
 Шимп (Shimp) 412
 Шиндлер (Schindler) 354—355, 359, 426
 Шолкович (Sholkovitz) 267, 277, 342—343, 410, 420, 426
 Штумм (Stumm) 14, 44, 50, 55, 76—77, 79, 106, 134, 143, 226—228, 295, 318, 323, 337, 339, 354, 356, 359, 422, 426, 429
 Штумм-Цоллингер (Stumm-Zolinger) 77, 426
 Шумм (Schum) 428
 Шчлатер (Schlater) 271, 410, 426

Эванс (Evans) 423, 428

Эгстер (Eugster) 233—249, 264, 414, 416, 419

Эдмонд (Edmond) 39, 55, 74, 271, 285—286, 410, 412, 413, 426
 Эллис (Ellis) 20, 46, 386, 413, 414
 Эмерсон (Emerson) 346, 347, 392, 414, 418
 Энгельхарт (Engelhardt) 152, 412
 Эрец (Erez) 74, 418
 Эрикссон (Erikson) 418
 Эслингер (Eslinger) 418
 Эстон (Aston) 269, 408

Юнге (Junge) 12, 419

Якобсон (Jacobson) 46, 419

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Адсорбция

влияние органических комплексов 346
 окислами 353 — 357
 свинца глинами 357 — 358
 твердым органическим веществом 357 — 358
 фактор контроля концентрации элементов 353 — 358

Активность:

определение 26
 связь с концентрацией 30 — 39

Альбит:

произведение растворимости 113
 реакция с водой 176 — 177

Алюминий:

комплексы 35
 формы существования в растворе 110

Алюмосиликаты, растворимость

112 — 116

Амазонка, р.:

выветривание 189 — 191, 208, 210
 катионный обмен глин с морской водой 101

Аморфный кремнезем, растворимость

107 — 109, 111

Анаэробные бассейны 331 — 333

Арагонит:

глубина компенсации 74
 произведение растворимости 56
 рост в морской воде 145 — 147

Аррениуса уравнение 137

Артезианские воды 19

Аттапугит. см. Палыгорскит

Базальты:

высокотемпературное изменение 284 — 287
 низкотемпературное изменение 283 — 284

Баланс масс при выветривании 161 — 174, 197 — 201, 204 — 205, 214 — 218

Бейделлит, структура и состав 87 — 88

Биогенные элементы 16, 269 — 272, 319 — 320

Биологические процессы:

влияние на баланс масс 173 — 174, 197 — 198

влияние на химизм речных вод 196

Биологическое потребление кислорода 329 — 330

Богемский массив и связанные с ним воды 182 — 183

Бокситы в Каскадных горах 201 — 205

Брусит:

растворимость 109 — 111

структура 80 — 82

Бьеррума диаграмма 47 — 48, 54

Вермикулит 87, 89, 199 — 205

Верховодка 19

Влажность относительная 260 — 261

Водород в водах некоторых источников 324 — 326

Воды, содержащие гидроокись кальция 222 — 225

Восстановление сульфатов

в морских осадках 277

как контроль редокс-условий

321, 323 — 326

при испарении 242

Время отклика 9 — 10

Время пребывания 9, 16, 274 — 275

Время как фактор контроля выветривания 232

Выветривание, термодинамическое рассмотрение 174 — 183

Высокомagneзиальный кальцит 67 — 68

Вытеснение анионов 97

Выщелоченный слой 150 — 157

Галит — источник растворенных в воде веществ 72

Галлуазит 84 — 85

Гиббса свободная энергия 25

проблема согласованности данных 394

таблица 395 — 400

Гибсит:

растворимость 110 — 116

структура 80 — 82

Гидрологический цикл 9 — 13

Гидротермальная циркуляция 284 — 286

Геотермальные системы. См. также

Горячие источники

устойчивые изотопы 385 — 386

Гипс:

как источник растворенных в воде веществ 72

осаждение 235 — 237

растворимость 28 — 30, 33 — 35, 36

соотношение устойчивости гипс — ангидрит 260

Гпауконит 90

Глинистые минералы, определение 80

Горячие источники 20, 385 — 386

Гран-палетка, графический метод 55

Гуи слой 95 — 96

Гуминовые кислоты 345 — 346

Двойной слой 91 — 96

Двуокись углерода:

активность растворенной формы 30 — 31

в почвенной атмосфере 161

образование при сжигании горючих ископаемых 11

растворение в воде 45 — 46

Дебая — Хюккеля теория 31 — 33, 361

Декарий 380 — 389

Денитрификация 320, 323

Диаграммы парциального давления 313 — 317

Диаграммы p — pH , 296 — 312, 349 — 352

система $Fe - O - H_2O$ 297 — 303

$Fe - O - H_2O - CO_2$ 303 — 307, 349

$Fe - O - H_2O - S$ 307 — 312, 350

$U - O - H_2O$ 343

$U - O - H_2O - CO_2$ 344, 351

$U - O - H_2O - CO_2 - V - K_2O$ 352

Диаграммы устойчивости 114 — 124

система $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ 116 — 119, 124 — 129

$CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ 121 — 122

$Na_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ 119 — 121, 129 — 131

- Диоктаэдрические глинистые минералы 81
- Дислокации 142 — 143
- Дисперсия 41 — 43
- Диффузия:
в поровых водах 367 — 369
как фактор, контролирующий скорость процесса 140 — 143, 149 — 157
коэффициент эмпирический 369
молекулярная и турбулентная 41
определение 39
- Дождевые осадки как фактор, контролирующий выветривание 231
- Доломит:
образование 66, 259
растворимость 64 — 66
- Дыхание 320 — 322
- Eh:**
измерение 295 — 296
определение по редокс-парам 295 — рН-диаграммы 312. *См. также* Диаграммы p_e — рН
- Загрязнение подземных вод** 17, 73, 226 — 228, 329 — 330
- Замедление движения загрязняющих катионов в подземных водах** 101 — 103
- Захоронение сточных вод** 103 — 105
- Зеркало грунтовых вод** 17
- "Зубцы"** 140 — 142, 145
- Известняки и связанные с ними воды** 68 — 73, 226 — 228
- Извилистость** 367 — 368
- Изотопы** 377 — 393
геотермометрия 388 — 389
радиоактивные 390 — 395
стабильные 377 — 390
фракционирование 377 — 380
- Изотопы азота** 390
- Изотопы серы** 390
- Изотопы углерода** 389, 391 — 392
- Изозлектрическая точка** 95
- Иллит, определение** 89 — 90
- Ингибиторы** 142
- Инконгруэнтное растворение, определение** 67 — 68
- Ионная сила** 32
- Испарение** 233 — 264
- Кажущиеся константы равновесия** 38
- Калиевый полевой шпат:**
кинетика изменения 152 — 157
реакция с водой 174 — 176, 362 — 363
- Калькреды (каliche)** 158
- Кальцит:**
высокомагнезиальный. *См.* Высокомагнезиальный кальцит
глубина компенсации 74 — 75, 276
кинетика растворения 144 — 145
кинетика роста 145 — 148
на диаграммах устойчивости 121 — 122
растворимость 56 — 65
влияние CaCl_2 62 — 64
 NaHCO_3 62 — 63
- Каолинит:**
растворимость 112 — 116, 123 — 124
структура и состав 82 — 85
- Каскадные горы** 201 — 205
- Катионный обмен:**
в глинах морских осадков 100 — 101, 275
в поровых водах 369 — 370
в смектитах 89
емкости (таблица) 98
и химия подземных вод 100 — 101, 374
общая характеристика 97 — 101
- Кварц, растворимость** 107 — 109
- Кинетика** 135 — 157
- Кислород:**
в озерах 326 — 330
зона минимального содержания 331 — 332
изотопы 360 — 369
и p_e 322 — 323
концентрации растворенного O_2 (таблица) 328
- Кислые дожди** 76, 196 — 197
- Кислые рудничные воды** 76 — 78

- Климат как фактор, контролирующий процессы выветривания 230 — 231
- Коллоиды 91, 93 — 96
- Компоненты химические 24
- Конгруэнтное растворение 67
- Коннетная вода 20
- Консервативные величины 50 — 51
- Константа равновесия 27 — 29
- Концентрация, единицы измерения 23 — 24
- Корреляционный анализ 184
- Коэффициент активности:
 - определение 27
 - стехиометрический 38
 - электрически нейтральных веществ 30 — 31
- Коэффициент избирательности 99
- Коэффициент распределения 99
- Кремниевая кислота:
 - активность 31
 - диссоциация 107 — 109
- Латерит** 160
- Ледниковая обстановка, выветривание 201 — 205
- Ливни и связанные с ними химические изменения 218 — 224
- Лизоклин 74 — 75
- Магади, оз.** 245 — 251
- Магадит 121, 129
- Маккензи, р. 191 — 196
- Маккинавит 349
- Марганцевые конкреции 272, 355 — 358
- Марказит 312
- Маттол, р. 222 — 223
- Меженный сток 16
- Межслойная вода 88
- Мембранная фильтрация 96 — 97, 262
- Метаморфическая вода 20
- Метастабильные границы 117 — 118
- Метастабильные фазы 148
- Механизмы поверхностных реакций 140 — 142
- Микроэлементы 338 — 359
 - концентрации (таблица) 340 — 341
- Множественный регрессивный анализ 184, 189 — 190
- Монтмориллонит, структура 86 — 87
- Морская вода:
 - испарение 255 — 261
 - консервативные элементы 272 — 287
 - неконсервативные элементы 269 — 272
 - растворение кальцита в морской воде 74 — 75, 144 — 145
 - рост кальцита в морской воде 145 — 148
 - состав (таблица) 269 — 270
- Морские эвапориты 255 — 281, 278
- Мусковит, структура 87, 89 — 90, 92
- Нефтяные рассолы** 261, 345, 365
- Нуклеация 137 — 140
- Образование комплексов** 35 — 39
- Озера:**
 - олиготрофные 328 — 330
 - циркуляция вод и редокс-условия 326 — 330
 - эвтрофные 328 — 330
- Океаны:**
 - редокс-условия 330 — 333
 - состав вод 269 — 287
 - циркуляция 265 — 266, 392
- Окислы железа, адсорбция 354 — 357
- Окислы марганца, адсорбция 354 — 357
- Оксалат 37, 158, 345
- Октаэдрические позиции в структурах глинистых минералов 80 — 81, 85 — 86
- Организмы, поглощение рассеянных элементов 358 — 359
- Органические комплексы в почвах, образование 158
- Органическое вещество:
 - адсорбция твердым органическим веществом 357
 - в почвенной зоне 15 — 16
 - и поровые воды 370 — 371
 - как источник растворенных в воде веществ 199, 213, 220 — 221
 - как комплексообразующий агент 342 — 346
 - растворенное 342 — 346
- Осадки атмосферные, состав 12 — 15, 197
- Палыгорскит** 91, 93
- Параболический кинетический закон
- Параметры и их подбор 371
- ре 292 — 294
 - в окисленных водах 322 — 324
 - в подземных водах 333 — 337
 - определение по редокс-парам 295

- Пенсильвания, подземные воды 71 — 73
Персидский залив 257 — 261
Пирит
и химия подземных вод 374 — 375
как источник сульфата и кислоты
76 — 78, 161, 252
Пирофиллит:
растворимость 112 — 115
структура 85 — 86
Плотность воды (график) 327
Подземные воды:
в изверженных породах 166 — 174
В карбонатных породах 68 — 73
моделирование химизма вод 373 — 376
окислительно-восстановительные
реакции 333 — 337, 374 — 375
Показатели неравновесности 29, 119,
180 — 183
Полевые шпаты, кинетика изменения
152 — 157
Понд-Бранч, Мэриленд 198 — 201
Пополнение запасов 16
Поровые воды:
и состав вод океана 278 — 279,
281 — 283
окислительно-восстановительные
реакции 323 — 325, 332 — 333
Порядок реакции 135 — 137
Почвенные воды 16, 372
Почвообразование 158 — 161
Произведение активности ионов 29
Протодоломит 66
Процессы, противоположные выветрива-
нию 280 — 283
Пьезометрическая поверхность 20
- Равновесие химическое**
как фактор, контролирующий кон-
центрации микроэлементов 346 —
353
при выветривании 174 — 183
Каскадные горы 203 — 204
Рио-Танама 205 — 213
Радиоактивный распад, кинетика 136 —
137
Радионуклиды:
адсорбция $Mu - Fe$ -окислами 356 —
357
замедление в подземных водах
102, 105
Радон-222 392 — 393
Разложение аминокислот 321
Разложение органического вещества
320 — 322, 324 — 326
Растворенный органический углерод
(РОУ) 343 — 346
Растительность, См. также Органичес-
кое вещество
как фактор, контролирующий вывет-
ривание 232
Реакции первого порядка 135 — 136
Реакции и вычислительные программы
361 — 364
Рейкьянес, п-ов, геотермальные воды
285
Рейн, р. 226 — 228
Рельеф, контроль выветривания 189 —
191, 196, 205, 231
Речные воды:
изменение состава 16, 208 — 210
сезонные изменения состава 198 —
199, 213 — 214, 222 — 224
средний состав 273
Рио-Амека, р. 181, 210
Рио-Танама, р. 205 — 213
- Сапонит** 87, 88, 201 — 205
Себха 257 — 261
Сепиолит:
осаждение при испарении 233, 239
растворимость 110 — 111
структура и состав 91, 93
Септехлорит 86
Серпентин:
кинетика растворения 148 — 152
растворимость 109 — 111
структура и состав 85
Силикаты магния:
и состав подземных вод 224 — 225
кинетика растворения 148 — 152
растворимость 109 — 110
Склоновый сток 14, 223, 363 — 365
Смектит, структура и состав 86 — 89
Смешанослойные глины 90
Соленость 21
Солоноватые воды 21
Соосаждение 353
**Средиземное море, миоценовые эвапо-
риты** 278
Стандартное состояние 26 — 27, 394
Стандартный водородный электрод
289 — 293, 295
Статистическое рассмотрение 184 —
188, 189 — 196

"Ступеньки" на поверхности кристалла 140 — 142
 Сумма растворенных веществ 21
 Суммарный органический углерод (СОУ) 343 — 346
 Сьерра-Невада, источники 162 — 167, 178 — 179, 205

Тальк:
 растворимость 109 — 110
 структура 85 — 86

Тетраэдрические позиции 80, 85 — 86
 Термодинамическое рассмотрение 174 — 183, 229
 Тилс-Марш 251 — 255
 Точка нулевого заряда 95
 Транспирация 13
 Триоктаэдрические глинистые минералы 81
 Тритий 390 — 391

Угльная кислота, диссоциация 46 — 48
 Уилсон-Крик 363 — 385
 Ультрамафические породы 224 — 225, 326
 Уплотнение осадков 366 — 368

Уран:
 инфильтрационные фронтальные месторождения 336 — 337
 образование различных форм и растворимость 339, 342, 343, 345

Факторный анализ 185 — 188
 система реки Маккензи 189 — 196
 Норт-Форк, р. Шошоун 218 — 221

Ферментация 321 — 322
 Фика законы 39 — 41
 Флоголит, состав 87, 89
 Флорида, подземные воды 19, 71 — 72
 Формационные воды 20, 261 — 263
 Формационный фактор 368
 Форстерит, кинетика растворения 148 — 152

Фосфат 95, 142, 144 — 145, 319 — 320, 346
 Фотосинтез 319
 Фугитивность 26
 диаграммы 313 — 317
 Фульвокислоты 345 — 346
 Фьорды 332 — 333

Хаббард-Брук 76, 196 — 198
Харди — Эгстера модель 235 — 244
 Хелатные комплексы 37 — 38
 Химические формы элементов 339 — 346, 360 — 361
 Химический потенциал 25
 Химическое потребление кислорода 329 — 330
 Химическое разделение 235 — 239
 Хлорит:
 7А 85
 структура и состав 90 — 91

Циклические соли 274

Чад, оз. 242
 Черное море 332 — 333

Штерна спой 95 — 96

Щелочность 49 — 56
 титрование 51 — 56

Эбсарака, горы 213 — 221
 Эвапориты и состав морской воды 278
 Эвапотранспирация 13 — 15
 Электродный потенциал 293
 Электропроводность 21
 Энергия поверхности раздела 137 — 139
 Энстатит, кинетика растворения 148 — 152
 Эстуарии 267 — 269
 Этилендиаминтетрауксусная кислота 37 — 36

Ювенильная вода 20

Ячеистая модель 10 — 11

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора перевода	5
Предисловие. <i>Перевод Л.Н. Барабанова</i>	7
Г л а в а 1. Гидрологический цикл. <i>Перевод Л.Н. Барабанова</i>	9
Г л а в а 2. Химические основы. <i>Перевод Л.Н. Барабанова</i>	23
Г л а в а 3. Карбонатная система и контроль величин рН. <i>Перевод</i> <i>Л.Н. Барабанова</i>	44
Г л а в а 4. Глинистые минералы и ионный обмен. <i>Перевод Л.Н. Бара-</i> <i>банова и Г.А. Соломина</i>	80
Г л а в а 5. Соотношения устойчивости и минеральные равновесия. <i>Перевод Г.А. Соломина</i>	107
Г л а в а 6. Кинетика. <i>Перевод Г.А. Соломина</i>	135
Г л а в а 7. Выветривание и химия вод. I. Принципы. <i>Перевод Г.А. Со-</i> <i>ломина</i>	159
Г л а в а 8. Выветривание и химия вод. II. Примеры. <i>Перевод Л.Н. Ба-</i> <i>рабанова</i>	189
Г л а в а 9. Испарение и соленые воды. <i>Перевод Г.А. Соломина</i>	233
Г л а в а 10. Океаны. <i>Перевод Г.А. Соломина</i>	265
Г л а в а 11. Окислительно-восстановительные равновесия. <i>Перевод</i> <i>Г.А. Соломина</i>	288
Г л а в а 12. Окисление-восстановление в природных условиях. <i>Пере-</i> <i>вод Г.А. Соломина</i>	319
Г л а в а 13. Микроэлементы. <i>Перевод Г. А. Соломина</i>	338
Г л а в а 14. Математические и численные модели. <i>Перевод</i> <i>Г.А. Соломина</i>	360
Г л а в а 15. Изотопы. <i>Перевод Г.А. Соломина</i>	377
Приложение. <i>Перевод Г.А. Соломина</i>	394
Толковый словарь геологических терминов. <i>Перевод Л.Н. Барабанова</i> <i>и Г.А. Соломина</i>	401
Список литературы	408
Именной указатель	429
Предметный указатель	434