

Предмет «Медична гідрогеологія»

Гр. ГІ-41, ГЗ-41

18.03.2020 р.

Тема лекції

ХІМІЧНИЙ СКЛАД ПІДЗЕМНИХ ВОД

У природних умовах вода не зустрічається в хімічно чистому вигляді. В ній завжди присутня деяка кількість речовин, з якими вона стикається в процесі кругообігу. Тому природна вода, а тим паче підземна, завжди являє собою розчин дуже складного вмісту.

Під *хімічним складом* води розуміють весь комплекс газів, іонів, колоїдів мінерального та органічного походження, який в ній знаходиться у природних умовах. У підземних водах розчинена значна кількість різних речовин. У ній знайдено більш ніж 70 % хімічних елементів із 104, які відомі на Землі. Більша їх частина присутня в такій незначній кількості, що не впливає на властивості води.

Хімічний склад води з деякою умовністю можна поділити на 7 груп: макрокомпоненти (головні компоненти), другорядні компоненти, мікрокомпоненти, радіоактивні елементи, органічні речовини та мікроорганізми, розчинені у воді гази, колоїди та механічні суміші.

Сума всіх виявлених у воді хімічних елементів і сполук при хімічному аналізі визначає її *мінералізацію*.

Макрокомпоненти

Макрокомпоненти або головні компоненти хімічного складу води представлені аніонами та катіонами, які складають розчинні сполуки. Вони завжди присутні у воді і є основною частиною мінерального складу води: у прісній воді їх – 90-95 %, у високо мінералізованій – більше 99 %. Різке перевищення макроелементів у підземних водах пояснюється значним поширенням їх у гірських породах (високі кларки). Макрокомпоненти визначають тип хімічного складу води і найголовніші її властивості. Представлені вони вісьмома іонами, з яких чотири – позитивно заряджені (катіони) – Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ і чотири негативно заряджені (аніони) – Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} . Нижче наведена коротка характеристика основних макрокомпонентів хімічного складу води.

Аніони. *Хлоридний іон* (Cl^-) – звичайний складовий компонент мінерального залишку води. Він легко переноситься водою і зустрічається в підземних водах будь-якої мінералізації – від прісних до розсолів. Відносний вміст іона хлору у воді збільшується з ростом її мінералізації. Приблизно

після мінералізації 5 г/дм^3 іон Cl^- стає першим переважаючим аніоном у воді і зберігається таким аж до розсолів. Вміст його у воді змінюється в широких межах – від одиниць до сотень г/дм^3 (рис. 9.1).

У земній корі міститься порівняно невелика кількість хлоридів – близько 0,2 % від її маси. Хлориди присутні в багатьох мінералах – содаліт, апатит, слюди тощо, але існуючі джерела не змогли б забезпечити такої кількості хлоридів, яка є в океанах від початку їх утворення. Вважається, що головним джерелом накопичення хлору є порівняно невелике, але постійне надходження його з вулканічних (фумарольних) газів.

Джерелом надходження хлору в підземні води є древні морські басейни, кам'яна сіль, яка залягає у вигляді пластів, штоків, а також розсіяна у вивітрілих магматичних породах. У водах неглибокого залягання основним джерелом неорганічного хлору є концентрація його при випаровуванні атмосферних опадів і розчинення сольового пилу атмосфери, особливо в аридних районах.

Причинами дуже вільної міграції іона хлору є:

а) у нього практично відсутній бар'єр розчинності, оскільки з головними катіонами він утворює добре розчинні сполуки (NaCl , MgCl_2 , CaCl_2 , KCl);

б) у хлор-іона немає біологічного бар'єра – рослини та мікроорганізми його не вживають, тварини хоча і використовують у вигляді NaCl , але не зв'язують його, а виділяють разом з екскрементами;

в) іон-хлор мігрує в розчинах будь-якої концентрації у вигляді вільного іона;

г) він належить до числа негативно гідратуючих іонів, оскільки розупорядковує структуру води і знижує структурний тиск розчину.

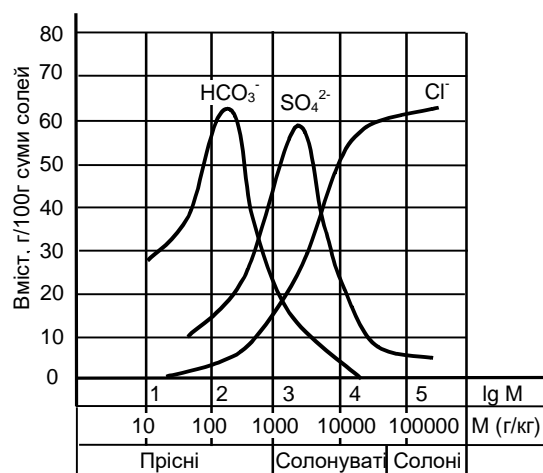


Рис. 1. Відносна роль головних аніонів у формуванні хімічного складу підземних вод різної мінералізації

Розупорядковуючий ефект сприяє високій рухливості Cl^- у розчині. Внаслідок зниження структурного тиску іони хлору легко утримуються в розчині на великих глибинах. Вирішальними у вільній міграції Cl^- є перші дві причини.

Сульфатні іони (SO_4^{2-}) розповсюджені в підземних водах значно менше, ніж хлор-іони. Вони є характерними для водоносних горизонтів, які залягають близько до поверхні землі. Приблизно до мінералізації 3-4 г/дм³ відносна частка SO_4^{2-} в розчині підвищується. Після чітко вираженого максимуму, коли сульфат-іон переважає у воді, його роль зменшується (рис. 9.1). Кількість сульфат-іона у воді коливається від одиниць до перших десятків г/дм³. Високі концентрації сульфат-іона характерні для підземних вод на ділянках сульфідних родовищ і у приповерхневих водах. Зустрічаються зовсім безсульфатні води. Вони характеризуються високою мінералізацією і розповсюджені переважно в районах нафтових родовищ.

Така особливість міграційних властивостей сульфат-іона пояснюється таким:

а) в іона SO_4^{2-} чітко виражений бар'єр розчинності – вміст його у воді лімітується присутністю іона Ca^{2+} , з яким сульфат-іон легко утворює слаборозчинну сіль CaSO_4 ;

б) у сульфат-іона простежується біохімічний бар'єр – за допомогою сульфатредуючих бактерій SO_4^{2-} відновлюється до сірководню H_2S ;

в) іон SO_4^{2-} – позитивно гідратуючий іон, який сприяє підвищенню структурного тиску розчину, тому він легко мігрує в поверхневих і приповерхневих водах;

г) знаходження SO_4^{2-} на великих глибинах ускладнене спільною дією біохімічного бар'єра та явищем додатної гідратації.

Основним джерелом іонів SO_4^{2-} у підземних водах є осадові породи, до складу яких входять гіпс і ангідрид, а також родовища сульфідів (галеніт, пірит). Значна кількість сульфідів і особливо сірководню виділяється при виверженні вулканів.

Гідрокарбонатні (HCO_3^-) і *карбонатні* (CO_3^{2-}) іони є похідними вугільної кислоти і перебувають з нею в рівноважному співвідношенні:



Ці іони у підземних водах зв'язані з іонами кальцію та магнію.

Зміна одного із членів цієї рівноваги тягне за собою зміну іншого, утворюючи карбонатну систему хімічної рівноваги. Іон HCO_3^- зустрічається у всіх природних водах, окрім кислих. Іони HCO_3^- та CO_3^{2-} переважають у водах із низькою мінералізацією. Прісні води – найчастіше гідрокарбонатні.

Міграція іонів HCO_3^- та CO_3^{2-} ще більш ускладнена, ніж сульфат-іона. Максимум ролі цих іонів, коли вони є першими переважаючими аніонами,

наступає при мінералізації води $0,5 \text{ г/дм}^3$. Потім відносна роль їх у розчині різко падає. Вміст HCO_3^- у воді звичайно не перевищує перших десятків мг/дм^3 і лише в особливих випадках у поверхневих водах може досягати 10 г/дм^3 . Іон CO_3^{2-} присутній у воді ще в меншій кількості.

Причини ускладненої міграції іонів HCO_3^- і CO_3^{2-} такі:

а) у них чітко виражений бар'єр розчинності – солі, які утворюються з основними катіонами, слабо розчинні (максимальна розчинність CaCO_3 – $1,9 \cdot 10^{-4} \text{ г/дм}^3$);

б) у них простежується біохімічний бар'єр – вміст HCO_3^- у воді залежить від кількості CO_2 , який у свою чергу регулюється живими організмами (чим більше CO_2 , тим більше HCO_3^-);

в) схильність HCO_3^- і CO_3^{2-} до утворення іонних пар зі зростанням мінералізації розчину знижує концентрацію цих іонів;

г) обидва іони – позитивно гідратуючі, що підвищує структурний тиск і сприяє вільній міграції їх у приповерхневих підземних і поверхневих водах.

Джерелом HCO_3^- і CO_3^{2-} у природних водах є різні карбонатні породи: вапняки, доломіти, мергелі тощо та карбонатний цемент багатьох осадових порід.

Катіони. *Іони натрію* (Na^+) – за розповсюдженням у воді серед катіонів знаходяться на першому місці. Подібно хлор-іону, відносний вміст Na^+ зростає з підвищенням мінералізації води. Першим переважаючим катіоном він стає при мінералізації близько 1 г/дм^3 і залишається таким аж до розсолів. Лише в дуже міцних розсолах відносна роль Na^+ зменшується (рис. 9.2).

Вміст іона натрію у природних водах коливається від декількох мг/дм^3 до сотень г/дм^3 .

Характер вільної міграції іона натрію пояснюється таким:

а) в іона натрію практично відсутній бар'єр розчинності, з головними аніонами він утворює добре розчинні солі (Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , NaCl тощо);

б) біохімічний бар'єр у Na^+ немає великого значення (живими організмами не утримується);

в) схильність до утримання іонних пар проявляється лише за високої мінералізації;

г) іон Na^+ – позитивно гідратуючий іон, з малою енергією гідратації, але оскільки Na^+ за високих концентрацій присутній у воді разом із Cl^- (негативно гідратуючий іон із дуже високою енергією гідратації), то сумарний ефект цієї пари – негативний (зменшується структурний тиск, розупорядковується структура води).

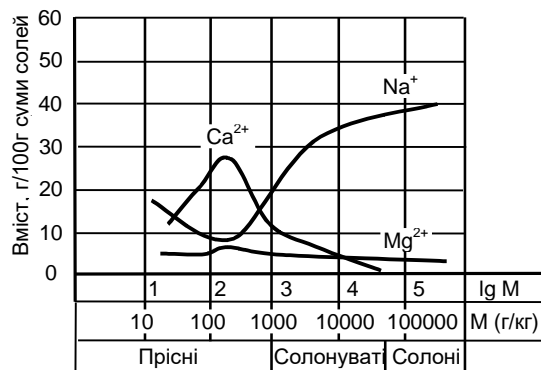


Рис. 2. Відносна роль головних катіонів у формуванні хімічного складу підземних вод різної мінералізації

Джерелами надходження Na^+ у воду є продукти вивітрювання вивержених порід – алюмосилікатів (альбіт, плагіоклаз тощо). Іншим важливим джерелом Na^+ служать поклади його солей, головним чином кам'яної солі, і розсіяні у породах і ґрунтах його сполуки (галіт, мірабіліт тощо). Особливо великий вміст натрію у ґрунтових водах посушливих областей, де солі натрію часто приводять до засолення ґрунтів і утворення солончаків.

Іони калію (K^+) розповсюджені так само широко, як і Na^+ . Солі калію (KCl , K_2SO_4 , K_2CO_3 тощо) мають дуже високу розчинність, але, на відміну від іона натрію, відносна роль K^+ у воді знижується зі зростанням її мінералізації. Найбільш різко це відбувається в інтервалі до 3 г/дм^3 (рис. 9.2).

Кількість K^+ у воді зазвичай не перевищує $4\text{-}5 \text{ г/дм}^3$ і становить $4\text{-}10 \%$ від вмісту натрію.

Особливості міграції K^+ у воді пояснюються таким:

а) іон калію має чітко виражений біохімічний бар'єр – інтенсивно споживається і зв'язується живою речовиною (накопичується в листі, насінні, плодах рослин, посилює водоутримуючі здібності протоплазми, у тварин входить до складу крові, молока тощо);

б) у K^+ добре виражений сорбційний бар'єр – легко переходить в адсорбційний стан, а потім і кристалічну гратку глини.

Основним джерелом надходження K^+ у воду є вивітрілі силікати (ортоклаз, мікроклін, мусковіт тощо).

Іони кальцію (Ca^{2+}) мігрують у природних водах подібно іону HCO_3^- . Відносна роль іона Ca^{2+} серед інших катіонів максимальна при мінералізації води близько $0,5 \text{ г/дм}^3$ (див. рис. 9.2). З подальшим зростанням мінералізації його значення падає. Вміст Ca^{2+} у природних водах змінюється від декількох м/дм^3 до перших сотень г/дм^3 .

Особливості міграції Ca^{2+} пояснюються таким:

а) у Ca^{2+} виражений бар'єр розчинності (утворює слабкорозчинні солі CaCO_3 , CaSO_4), у зв'язку із чим він легко мігрує лише в розбавлених розчинах;

б) у Ca^{2+} сильно проявляється сорбційний бар'єр – інтенсивно сорбується негативно зарядженими колоїдами гірських порід;

в) у Ca^{2+} дуже виражений біохімічний бар'єр – він є головним елементом живої речовини (входить до тканин вищих рослин, крові, відіграє важливу роль у будові скелета);

г) іон кальцію схильний до утворення іонних пар зі зростанням мінералізації;

д) Ca^{2+} – позитивно гідратуючий іон, що підвищує структурний тиск та упорядковує структуру води.

Джерелом іона Ca^{2+} у воді є вапняки, доломіти, гіпси, ангідрити, продукти вивітрювання кальцієвмісних силікатів.

Іони магнію (Mg^{2+}) розповсюджені в земній корі подібно до іону кальцію. Розчинність його солей вища, ніж у Ca^{2+} , але в хімічному складі природних вод іон Mg^{2+} відіграє підпорядковану роль. Іони магнію присутні майже у всіх природних водах, але ніколи не домінують (рис. 9.2).

Причинами міграційних властивостей Mg^{2+} є:

а) у Mg^{2+} чітко проявляється біохімічний бар'єр – магній поглинається та засвоюється рослинними організмами (бере участь у фотосинтезі, білковому обміні);

б) у Mg^{2+} добре виражений сорбційний бар'єр – легко переходить в адсорбційний стан, а потім у кристалічну гратку глинистих мінералів;

в) іон Mg^{2+} схильний до утворення іонних пар, що утруднює його міграцію зі зростанням мінералізації;

г) Mg^{2+} – позитивно гідратуючий іон, що проявляється у значному підвищенні структурного тиску розчину, тому його міграція на великих глибинах утруднена.

Надходить іон Mg^{2+} у воду при вилуговуванні доломітів, мергелів і продуктів вивітрювання основних (габро) та ультраосновних (дуніт, перидотит) порід.

Із співвідношення міграційних кривих аніонів та катіонів видно, що переважаючими компонентами є:

а) у прісних водах – іони HCO_3^- і Ca^{2+} ;

б) у солонуватих водах – SO_4^{2-} і Ca^{2+} або SO_4^{2-} і Na^+ ;

в) у солоних та розсільних водах – Cl^- і Na^+ .

Другорядні компоненти

До другорядних компонентів належать ті, які характеризуються або високим кларком і низькою розчинністю, або низьким кларком і доброю розчинністю солей. На відміну від головних компонентів, вони присутні у природних водах у підпорядкованій кількості. До другорядних прийнято відносити: азотні сполуки (NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^-), двоокис кремнію (SiO_2), залізо (Fe), алюміній (Al). Вони майже завжди присутні у воді, але вміст їх невеликий, бо одна з визначальних їх ознак пригнічена.

Азотні сполуки надходять у воду внаслідок мікробіологічних процесів та діяльності людини. Іони амонію (NH_4^+) утворюються при розкладанні білка тварин і рослин під дією бактерій-амоніфікаторів. У природних водах вміст амонію звичайно не перевищує $0,01-0,1 \text{ мг/дм}^3$ і лише у водах нафтових родовищ сягає $100-200 \text{ мг/дм}^3$. Іон NH_4^+ – нестійкий. У присутності кисню під впливом бактерій-нітрифікаторів амоній переходить у нітрит (NO_2^-), а потім у нітрат (NO_3^-). Вміст NO_3^- і NO_2^- у природних водах не перевищує $0,01-0,5 \text{ мг/дм}^3$ і лише в ґрунтових водах у районах, де в ґрунти вносяться азотні добрива, вміст NO_3^- може досягати $2-3 \text{ г/дм}^3$.

Оскільки азотні сполуки – продукт розкладання білків, які є сприятливим середовищем для розвитку хвороботворних бактерій, вони служать показником забруднення підземних вод. Іони NH_4^+ і NO_2^- свідчать про "свіже" забруднення, іони NO_3^- – про "старе", а наявності аміаку та азотної кислоти про небезпечне "свіже" забруднення. Вміст NO_3^- у питних водах не повинен перевищувати 45 мг/дм^3 (викликає захворювання крові у дітей і тварин), наявність NH_4^+ і NO_2^- не допускається взагалі, у крайньому випадку – лише сліди. При значному вмісті нітритів воду не можна використовувати і для ряду технічних процесів – бродіння, фарбування тканин тощо.

Залізо широко розповсюджене у природній воді у двовалентному (Fe_2^+) і тривалентному (Fe_3^+) станах. Закисле залізо (Fe_2^+) легко мігрує в кислих водах і дуже слабо у прісних, іон нестійкий і легко переходить в окисне залізо (Fe_3^+), яке мігрує у воді дуже слабо. Природні води – найчастіше нейтральні, тому вміст заліза в них звичайно не перевищує перших одиниць мг/дм^3 . Тільки в сильно кислих водах він досягає 100 мг/дм^3 . Залізо в невеликих кількостях – корисний компонент, оскільки бере участь у кровотворенні, але вміст його в питних водах не повинен перевищувати $0,3 \text{ мг/дм}^3$.

Марганець мігрує в підземних водах у вигляді Mn^{2+} , MnSO_4 . Іноді його концентрація досягає 75 мг/дм^3 (у глибоких водоносних горизонтах). У підземних водах він поширений всюди, часто разом із залізом.

Алюміній в земній корі є одним із найпоширеніших елементів. Однак у підземних водах він відрізняється малою рухливістю і тому зустрічається в мікрокількостях.

Кремній є самим розповсюдженим елементом у земній корі. Але у зв'язку зі слабкою розчинністю силікатних мінералів і солей кремнію його вміст в підземних водах, як правило, відносно незначний, і переважно – у вигляді двоокису кремнію.