ГИДРОКСИДНЫЙ ТИП ВОД

Озерский А. Ю.

ОАО "Красноярская горно-геологическая компания", г. Красноярск, Российская Федерация.

E-mail: ozerski@krasgeo.ru

АННОТАЦИЯ: Характеризуется специфический гидрохимический гидроксидный тип вод, представляющий высокощелочные бескарбонатные воды, которые образуются в природных и техногенных условиях. Рассматриваются источники происхождения высоких концентраций гидроксидных ионов.

1. ВВЕДЕНИЕ

В классификациях химического состава природных вод, разработанных в первой половине двадцатого столетия, природные воды были подразделены по анионному составу на три класса по О.А. Алекину [1] или три типа по Н.И. Толстихину [4]: гидрокарбонатные, сульфатные и хлоридные. Такое подразделение обосновано тем, что анионы, в отличие от катионов, являются более стабильными компонентами природных вод и несут в себе информацию об их генезисе, условиях формирования и гидрогеохимической зональности. При этом наименования типам воды давались в том случае, если доля соответствующего аниона превышала 20 (или 25) процентов от общей эквивалентной массы анионов (%-экв), а ионы с такими высокими относительными концентрациями именовались главными.

Подразделение вод на три типа отвечало состоянию гидрохимических знаний в XX веке. Однако, с течением времени, усиливалось воздействие человека на природные воды, что привело к внедрению в гидросферу новых химических веществ. Одновременно возрос уровень изученности, в том числе за счет совершенствования лабораторных методов исследования воды. В наши дни уже стало понятным, что наблюдаемое разнообразие природных вод уже не укладывается в три названных типа. Сейчас мы можем уверенно говорить о правомочности включения в число главных анионов гидроксида, нитрата и фторида и о наименовании соответствующих им типов природных вод. Если нитратные и фторидные воды уже хорошо известны и достаточно подробно освещены в работах Н.Т. Бондарука, Л. В. Заманы, С.Р. Крайнова, В.П. Закутина и др., то гидроксидные воды являются редким гидрохимическим феноменом. Тем не менее, в воде отдельных природных или техногенных водных объектов гидроксидный ион занимает доминирующее положение или же он входит в группу

главных ионов наряду с другими известными анионами. Это дает все основания выделить специфический гидроксидный тип вод, характеристике которого посвящена эта статья.

2. ПРОБЛЕМА ОБНАРУЖЕНИЯ ГИДРОКСИДНЫХ ВОД

Гидроксидные ионы обуславливают щелочность воды. В большинстве случаев, относящихся к природным водам, основная масса ионов гидроксида обязана своим происхождением гидролизу угольной кислоты. Именно поэтому при химическом анализе воды на карбонаты и гидрокарбонаты анализируются общая щелочность и свободная щелочность, которые отечественными аналитиками относятся к гидрокарбонатному и к карбонатному ионам [3]. При этом авторы данного метода анализа совершенно справедливо указывают, что он достоверен в интервале pH от 4 до 9. Однако, в условиях работы обычных производственных лабораторий обычно вся обнаруженная свободная щелочность аналитиками записывается как CO_3^{2-} , а общая щелочность – как HCO_3^- . Это в общем приблизительно верно для околонеутральных вод, в которых концентрации OH^- и H^+ пренебрежимо малы. Методика данного анализа щелочности [3] пренебрегает не только концентрацией OH^- , но также и концентрациями других анионов, обуславливающих щелочность воды (H_3SiO_4^- , H_2BO_3^- , HS^- , органического аниона и др.). Тем не менее, в методике анализа записано, что щелочность создается не только ионами HCO_3^- и CO_3^{2-} , но также ионами OH^- [3] и, чем выше щелочность, тем выше концентрация гидроксидов. В сильно щелочных водах концентрация гидроксидов достигает высоких значений, а при pH более 9...10, гидроксидный ион может войти в число главных анионов.

Однако, в наши дни на практике зачастую ион OH^- ошибочно принимают за CO_3^{2-} и гидроксидные воды записываются в протоколы лабораторных испытаний как карбонатные, хотя в природе известны сильно щелочные бескарбо-

натные воды, в которых ион CO_3^{2-} отсутствует. Эта ошибка влечет за собой следующие. Во-первых, аналитики неверно рассчитывают минерализацию воды, так как эквивалентная масса гидроксида в 1,7 раза легче, чем у карбонатного иона. Во-вторых, неверно понимаются геохимические условия формирования состава природных вод, так как химические свойства карбонатного и гидроксидного ионов сильно различаются. Впоследствии эта ошибка по-видимому переходит и в гидрохимические модели.

В зарубежных лабораториях при анализах сильно щелочных вод концентрации гидроксида анализируются и приводятся в протоколах лабораторных испытаний, а также в гидрохимических публикациях [5, 6, 7]. Если при лабораторных испытаниях был выполнен анализ водородного показателя (рН), то молярная и массовая концентрации гидроксидного иона могут быть достаточно легко вычислены любым специалистом, знакомым со школьным курсом химии.

Однако, в силу субъективных обстоятельств, многие исследователи воспринимают водородный показатель в лучшем случае – как фактор карбонатной системы, а в худшем – как изолированную величину, никоим образом не связанную с другими компонентами химического состава вод.

Из-за названных причин, объективной (метод анализа) и субъективной (изолированное понимание величины рН) гидроксидные воды пока остаются неизвестными, поэтому гидроксидный ион лишен возможности получить статус главного, быть показанным в формуле солевого состава вод.

3. ПРОЯВЛЕНИЯ ГИДРОКСИДНЫХ ВОД

Гидроксидные воды реально существуют как в природных, так и в техногенных условиях.

В Иордании известны родники Макарин (Maqarin), выходящие из осадочных пород, содержащих *портландит* $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [7]. Растворение этого минерала (растворимость – 1,7 г/кг) приводит к формированию "гиперщелочных" [7] гидроксидных кальциевых вод, характеризующихся следующей формулой солевого состава (по М. Г. Курлову):

$$_{2-}^{OH} \frac{60-74}{Ca} \frac{SO_4^{14-19}}{88-94 Na} pH_{12,3} - 12,8$$

Несмотря на относительно низкую молярную массу гидроксида (17 г/моль) он составляет около 40 % от общей минерализации воды родников Макарин, а по абсолютным величинам уступает только кальцию (таблица 1).

Таблица 1. Химический состав гидроксидных вод, мг/л

Водопункт	OH^-	CO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Мин.
Родники Макарин, Иордания [7]									
Родник М1	446	–	305	53	673	0,01	47	99	1623
Родник М2	274	–	273	136	429	0,01	51	15	1178
Родник М3	556	–	289	145	806	0,01	47	20	1862
Родники в офиолитовом поясе Северного Омана [6]									
Карку	102	–	5	343	76	0,3	265	11	801
Джебель-Аук	194	–	13	927	62	0,04	826	22	2043
Золоотвалы теплоэлектростанций *									
БГРЭС	576	8	170	48	554	5,4	71		1680
НГРЭС	607	34	38	31	162	14,4	277		1180
ТЭЦ-1	477	80	32	28	291	0,01	20	11	935
Nanticoke GS	193	36	950	28	450	0,1	67	16	1740
Дренаж из шламохранилища глиноземного производства									
Проба 4-03	1661	5130	1113	233	44	7	5680	1800	16436
Проба 5-07	490	3390	973	396	31	5	4460	915	11530

* Примечание: БГРЭС – Березовская ГРЭС, бассейн осветленной воды; НГРЭС – Назаровская ГРЭС, золошлаковый горизонт; ТЭЦ-1 – Красноярская ТЭЦ-1, сброс пульпы; Nanticoke GS – золоотвал теплоэлектростанции Нантикоук, Канада [5].

Своеобразным химическим составом характеризуются воды родников, образующиеся при гидролитическом разложении ультраосновных пород (гарцбургитов) офиолитового пояса Сеймал в Северном Омане [6]. Здесь в родниках разгружаются бескарбонатные гидроксидно-хлоридные натриевые воды:

$$M_{0,8-2,0} \frac{Cl\ 61-69\ OH\ 30-38}{Na\ 74-91\ Ca\ 8-24} pH\ 11,5 - 11,6$$

Родниковые воды стекают по руслам вади, в которых на пересыхающих участках обнаружены гидроксидные минералы, выпадающие из родниковых вод: *портландит* и *брусит* $Mg(OH)_2$ [6].

Формирование гидроксидных вод известно также в техногенных условиях, возникающих в золошлакоотвалах от сжигания бурых углей Канско-Ачинского угольного бассейна [2], а также некоторых других бурых и битуминозных углей [5]. При сжигании ископаемого угля, характеризующегося высоким содержанием кальция, в золе образуется свободный оксид кальция. Его гидратация, при гидравлическом удалении золошлаковых отходов, приводит к образованию гидроксида кальция и к формированию бескарбонатных гидроксидных кальциевых вод. Например, средний состав пульпы системы гидрозолоудаления Красноярской ТЭЦ-1 имеет вид:

$$M_{0,9} \frac{OH\ 88}{Ca\ 93} pH\ 12,2.$$

Примерно такой же состав имеют природные воды, циркулирующие в техногенном золошлаковом горизонте золоотвалов теплоэлектростанций, работающих на канско-ачинских и некоторых других бурых углях (таблица 1). Массовая доля гидроксидных ионов в среднем составляет 30...50% от общей минерализации в водах золоотвалов из бурых углей и около 10 % в золоотвалах из битуминозных углей.

Высоких концентраций гидроксидные ионы также достигают в сильно щелочных карбонатных водах. Фильтрационные утечки из шламохранилища Ачинского глиноземного комбината в подстилающий аллювиальный горизонт имеют состав (таблица):

$$11,5-16,4 \frac{CO_3\ 55-67\ OH\ 15-31}{Na\ 83-88\ K\ 10-15} pH\ 12,5 - 13.$$

В данном случае концентрации гидроксида были вычислены нами из величины pH, и только после включения OH^- в состав анионов, удалось уравнивать баланс катионов и анионов. Происхождение гидроксида в этом водном объекте

обусловлено гидролизом карбонатных солей, присутствующих в шламовых водах. В карбонатных водах гидроксиду принадлежит подчиненное место, но он, тем не менее, входит в число главных ионов. Массовая доля гидроксидных ионов в шламовых водах составляет 5...10 %.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гидроксидные воды являются специфическим типом анионного состава вод, который встречается в природных и техногенных водных объектах. Проявления гидроксидных вод носят локальный характер. Для них характерна сильно щелочная реакция с водородным показателем, превышающим 10...11.

Гидроксидные воды формируются в результате растворения минералов класса гидроксидов, гидролиза минералов класса алюмосиликатов в аридных условиях, гидролиза карбонатных солей, гидратации оксидов, а также диссоциации молекул воды. В большинстве случаев гидроксидные воды являются бескарбонатными и не связаны с карбонатной системой.

Гидроксидный анион входит в состав общей минерализации воды, его концентрацию следует вычислять для сильно щелочных вод и отображать в протоколах лабораторных испытаний, в формулах солевого состава (по М. Г. Курлову), а также учитывать при наименовании типов вод.

Включение гидроксидного аниона в общую минерализацию может вызвать возражения, основанные на том, что ион OH^- возникает в результате диссоциации воды и что он представляет собой саму воду, а не минеральное вещество. Здесь надо учесть то обстоятельство, что доля диссоциированных молекул по-видимому невелика, а основную долю гидроксидов в воде дает минеральное вещество. Кроме того, при естественном высыхании гидроксидных вод из них отлагаются минералы класса гидроксидов (портландит, брусит), что говорит о «минеральном», а не «водном» генезисе гидроксидов в воде.

Мы полагаем, что в существующие гидрохимические классификации должны быть внесены изменения, учитывающие наличие гидроксидного типа вод.

Для выявления и описания гидроксидных (сильно щелочных бескарбонатных) вод необходимо совершенствование методов лабораторного анализа и методов обработки результатов аналитических работ.

Наличие гидроксидного бескарбонатного типа вод следует также учесть в программах гидрохимического моделирования, основанного на термодинамических свойствах карбонатной системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алекин О.А. Основы гидрохимии. – Л.: Гидрометеоиздат, 1953. – 296 с.
2. Гаврилин К.В., Озерский А. Ю. Канско-Ачинский угольный бассейн. – М.: Недра, 1996. – 272 с.
3. ГОСТ 31957-2012. Вода. Методы определения щелочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов. Введ. 01.01.2014. – М.: Стандартинформ, 2013. – 25 с.

4. Толстихин Н.И. О типификации природных вод по химическому составу и их нумерации // *Изв. Забайкальского филиала геогр. о-ва*, т. 2, вып. 3, 1966. – С. 13-27.

5. Dodd D. J. R. Coal-fired power generation in Ontario – a 60 year phenomenon. Coal ash disposal in Ontario – a 1000 year legacy // *Water Sci. Technol.*, v. 15, 1983. – P. 65-82.

6. Neal C., Stranger G. Calcium and magnesium hydroxide precipitation from alkaline groundwaters in Oman, and their significance to the process of serpentinization // *Mineralogical Magazine*, Vol. 48, 1984. – P. 237-241.

7. Steefel C.I., Lichtner P.C. Multicomponent reactive transport in discrete fracture II: Infiltration of hyperalkaline groundwater at Maqarin, Jordan, a natural analogue site // *Journal of Hydrology*, 08, 209(1), 1998. – P. 200-224.

HYDROXIDE WATER FACIES

A. Ozerskiy

Krasnoyarskgeologia Joint Stock Company, Krasnoyarsk, Russian Federation. E-mail: ozerski@krasgeo.ru

ABSTRACT: A specific hydrochemical hydroxide type of water is described, which is a high-alkaline, non-carbonate water that is formed in natural and technogenic conditions. The sources of origin of high concentrations of hydroxide ions are considered.