Тема 18. Геохимия гидросферы

Вода – важнейший для человечества природный ресурс

Вид природного ресурса	Мировое потребление, млрд. т/год
Вода	5000
Горючие полезные ископаемые, суммарно	14
Железо	3,3
Древесина	1,8
Цемент	4
Продукты питания (оценочно)	6

Строение гидросферы

Часть гидросферы	Объем воды, млн. куб. км	Доля в мировых запасах, %
Мировой океан	1335	95,15
Подземные воды	44	3,14
Ледники	24	1,71
Озера и реки	0,2	0,014
Вода в атмосфере	0,013	0,0009
Всего:	1403	

Строение гидросферы (с позиций водопотребления)

Часть гидросферы	Объем воды, млн. куб. км		Доля в мировых запасах пресной воды, %
	соленая	пресная	
Мировой океан	1335		
Подземные воды	28	16	40
Ледники		24	60
Озера	0,11	0,09	0.22
Реки		0,002	**0,005**
Вода в атмосфере		0,013	0.04
Всего:	1363	40	

Мировое водопотребление, в год 0,005

Принцип В.И.Вернадского

Единство природных вод обеспечивается обменом веществом между частями гидросферы.

Свойства воды, определяющие ее роль в геохимических процессах

1. Вода – прекрасный растворитель для веществ с ионным типом связи.
2. Вода – хороший переносчик вещества и энергии, за счет небольшой вязкости она обеспечивает транспорт вещества, как конвективный, так и диффузионный.
3. Водная среда ускоряет протекание химических реакций.

Состав природных вод варьирует в широких пределах: по суммарной минерализации от 20 мг/кг до более 400 г/кг.

При этом основные растворенные компоненты – это **Na, K, Ca, Mg, HCO_3^-, SO_4^{2-}, Cl**. Доля остальных компонентов обычно менее 1 % отн.

Ограничения разнообразия составов природных вод – принципы М.Г.Валяшко.

1. Все главные растворенные элементы природных вод – главные элементы Земной коры (Na, K, Ca, Mg, - *n* %, C, S, Cl – 0.0*n* %).
2. Накопление элементов в природных водах ограничено растворимостью их соединений с главными элементами Земной коры. (Поэтому Si, Al, Fe, Ti, Mn почти никогда не бывают главными в природных водах из-за низкой растворимости оксидов, силикатов, алюмосиликатов и др.)

Формы нахождения элементов в природных водах

растворенные коллоидные взвешенные

Растворенная форма миграции в речных водах – преобладающая только у 7 химических элементов - Na, Ca, S, F, Cl, Br, I. В морской воде и подземных водах растворенная форма преобладает у всех макроэлементов и некоторых микроэлементов (7 приведенных выше + K, Sr, Li, C, и др.).
Многие микроэлементы переносятся во взвешенной форме не в собственных соединениях, а сорбированные на минеральных частицах главных элементов.
Для коллоидных форм характерно большая доля природных органических веществ.

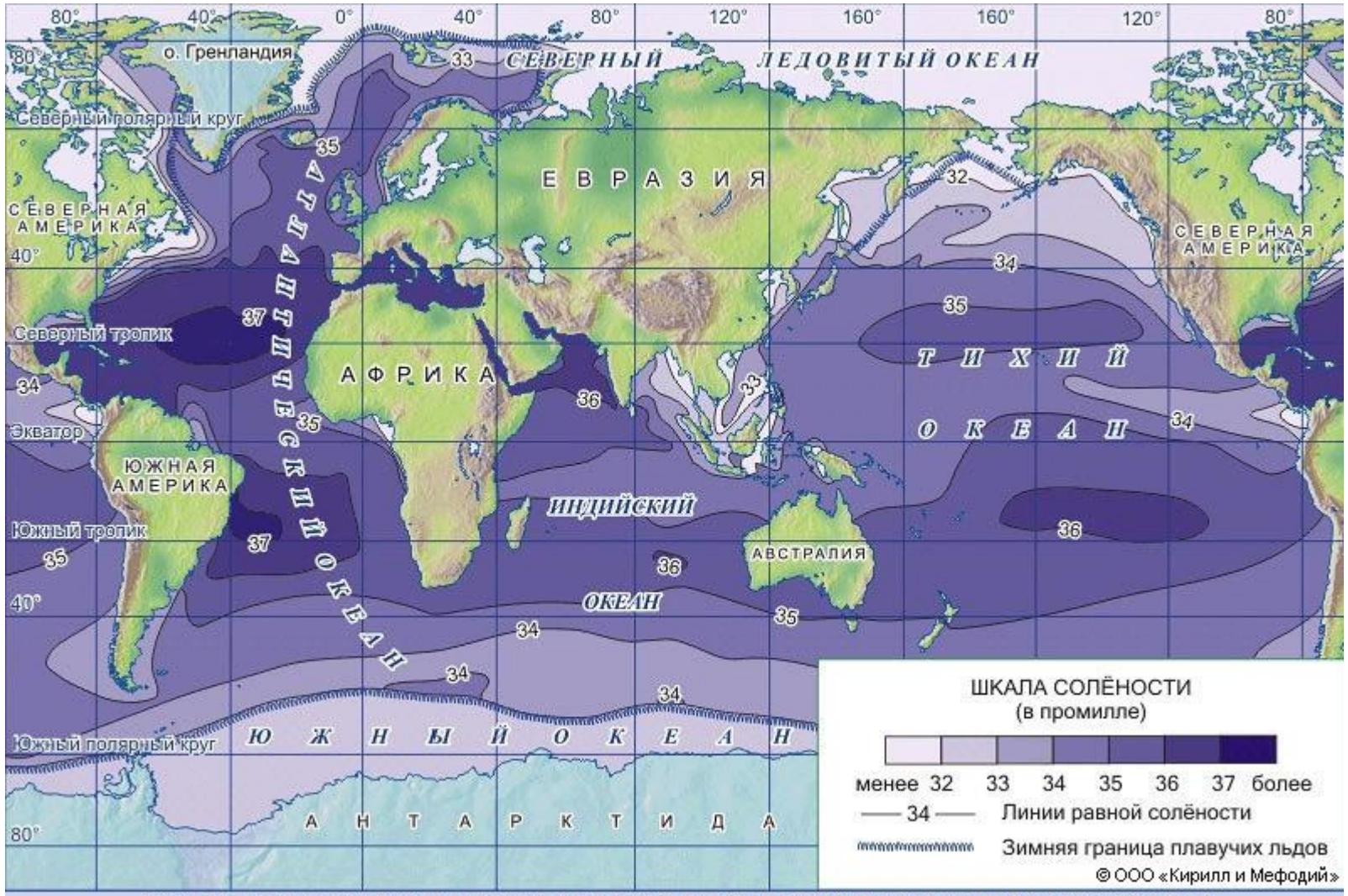
Геохимия океана

Средний состав морской воды
при S = 35‰

Анионы		Катионы	
Cl^-	19.353	Na^+	10.76
SO_4^{2-}	2.712	Mg^{2+}	1.296
HCO_3^-	0.141	Ca^{2+}	0.712
Br^-	0.067	K^+	0.399
B	0.027	Sr^{2+}	0.008
F^-	0.001		

Формула Курлова для воды океана:

$$M_{35}\,\frac{Cl90\ SO_4 9\ HCO_3 1}{Na76\ Mg19\ Ca3\ K2}$$



Карта солености вод Мирового океана в промилле (количество грамм соли на килограмм воды).

Соленость поверхностного слоя воды Мирового океана подчиняется климатической и циркумконтинентальной зональности

Геохимия океана

Средний состав морской воды при S = 35‰

Анионы		Катионы	
Cl^-	19.353	Na^+	10.76
SO_4^{2-}	2.712	Mg^{2+}	1.296
HCO_3^-	0.141	Ca^{2+}	0.712
Br^-	0.067	K^+	0.399
B	0.027	Sr^{2+}	0.008
F^-	0.001		

Постоянство состава воды океана («закон Марсета»):

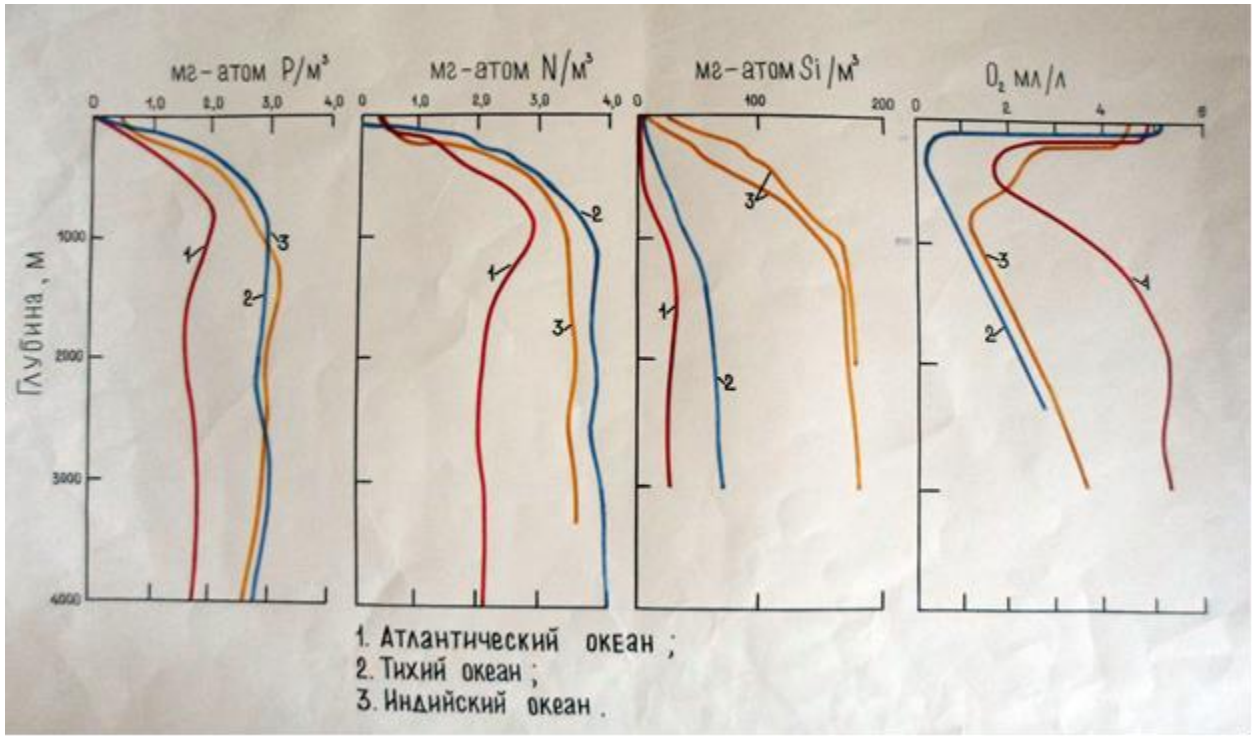
Отношения макрокомпонентов морской воды постоянны.

$Na/Cl = 0.5560 \pm 0.0001$

Причина постоянства – огромная масса океана.

При способности к быстрому перемешиванию (τ~35 тыс. лет) и большом времени пребывания макроионов (τ~1-100 млн. лет) состав океана успевает выравняться.

По микрокомпонентам постоянства состава морской воды нет из-за биологических процессов, а также гидролиза и сорбции.



Развитие планктона в фотическом слое приводит к «выеданию» минеральных форм биогенных элементов и продукции кислорода и органического вещества.
При погружении вглубь органических остатков они подвергаются деструкции морскими организмами, и биогенные элементы высвобождаются в воду.
Этот «биологический насос» захватывает многие микроэлементы благодаря высоким сорбционным свойствам органических взвесей.
В результате неравномерное распределение в толще воды характерно для многих микроэлементов.

Эволюция состава океана во времени

Проблема источников информации.

1. Состав поровых вод океанских осадков.
2. Состав флюидных включений в ангидрите и галите древних солеродных бассейнов с морским питанием.
3. Изотопные отношения C, O, S, Sr, Ca, Cl, B и др. элементов в осадках морского генезиса.
4. Балансовые модели геохимических циклов.

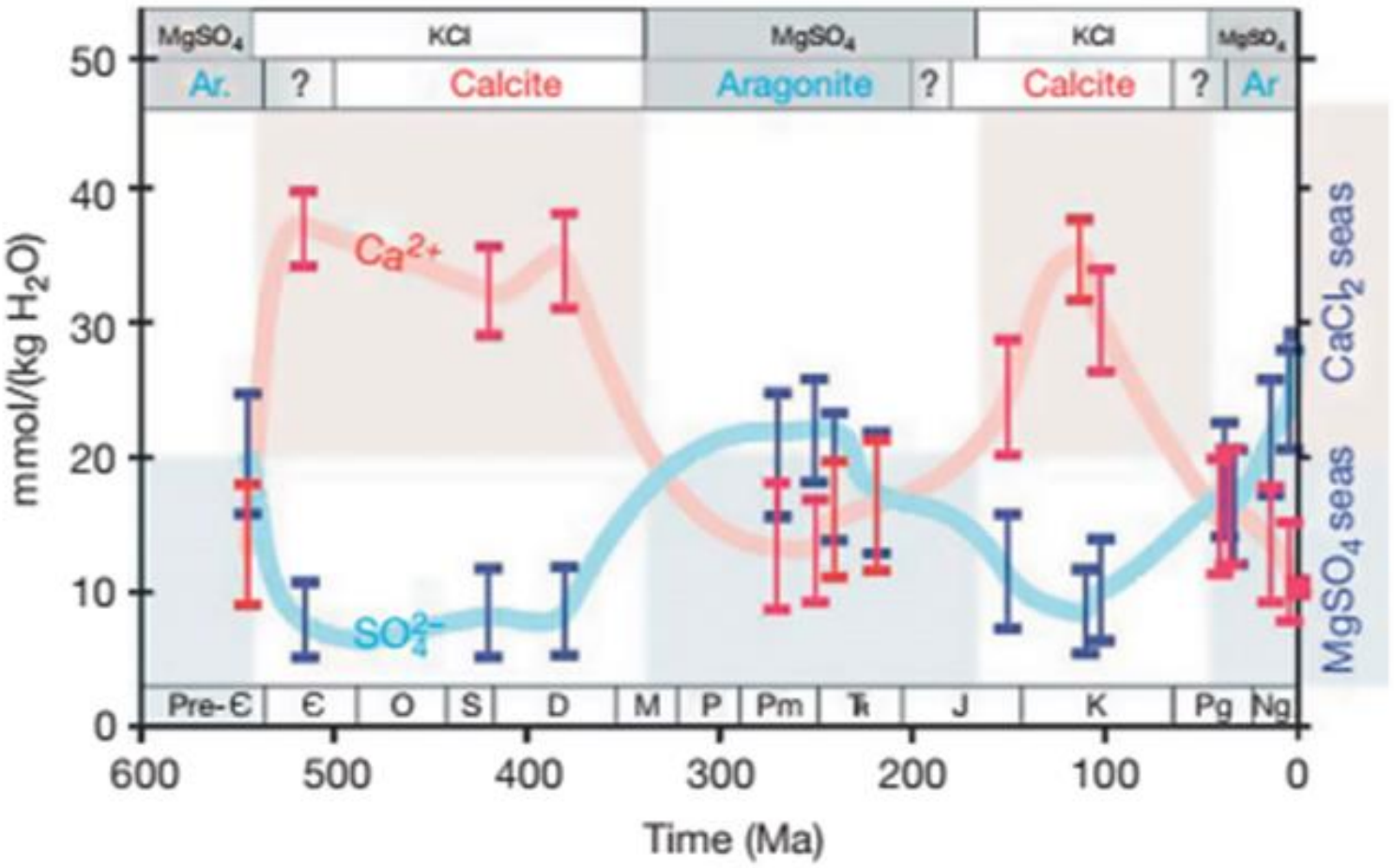
Состав поровых вод океанских осадков

В пелагической части Тихого океана поровые воды кайнозойских карбонатных отложений не отличаются от современной воды океана по соотношениям всех макрокомпонентов.

В прибрежных терригенных и в вулканогенных осадках поровые воды отличаются по катионному составу, щелочности и сульфатам от современной воды вследствие диагенетических и катагенетических изменений, и поэтому не могут служить индикатором для реконструкции состава океана.

Содержания Cl и Br в любых осадках не отличаются от современной морской воды в отложениях вплоть до верхнеюрских.
Более древних отложений при бурении в океане не найдено!

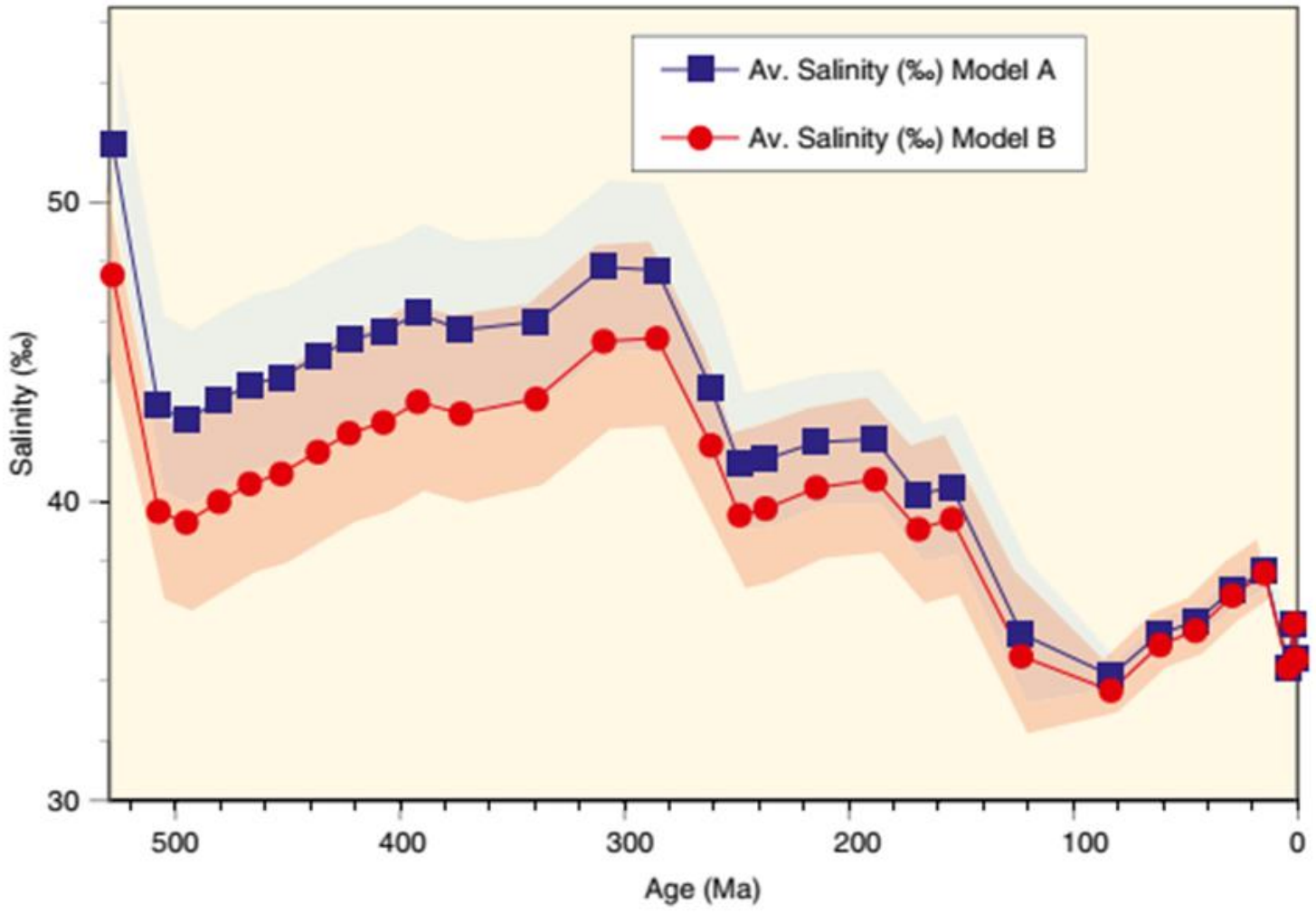
Реконструкция эволюции состава океана по галогенным отложениям



Вариации соотношения Ca^{2+} и SO_4^{2-} в воде океана в фанерозое, реконструированные по составу флюидных включений в галите соляных месторождений морского генезиса.

Океан становился хлор-кальциевым в палеозое и верхнем мезозое (?).

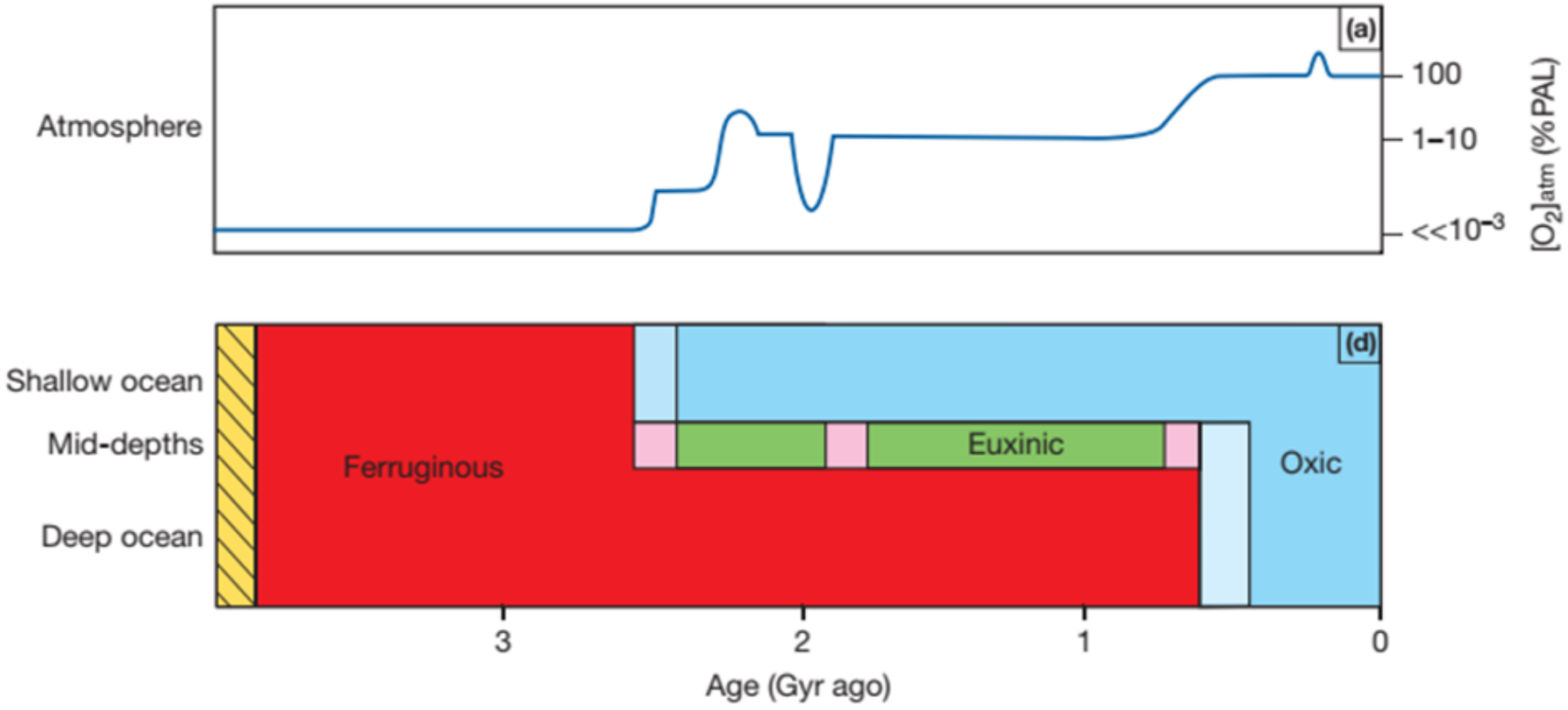
Оценка эволюции состава океана во времени с помощью балансовых моделей



Модельная реконструкция солености мирового океана в фанерозое. По (Hay et al., 2006).

Модель основана на оценках массы эвапоритов разного возраста в Земной коре.

Гипотезы о дофанерозойской эволюции океана



Взаимосвязь эволюции атмосферы и океана.
(По Lowenstein et al., 2014)

Поверхностные воды суши

Атмосферные осадки: $M0.029\frac{SO_4 36\ HCO_3 35\ Cl26\ NO_3 2}{Ca40\ Na33\ Mg14\ K4\ NH_4 9}$

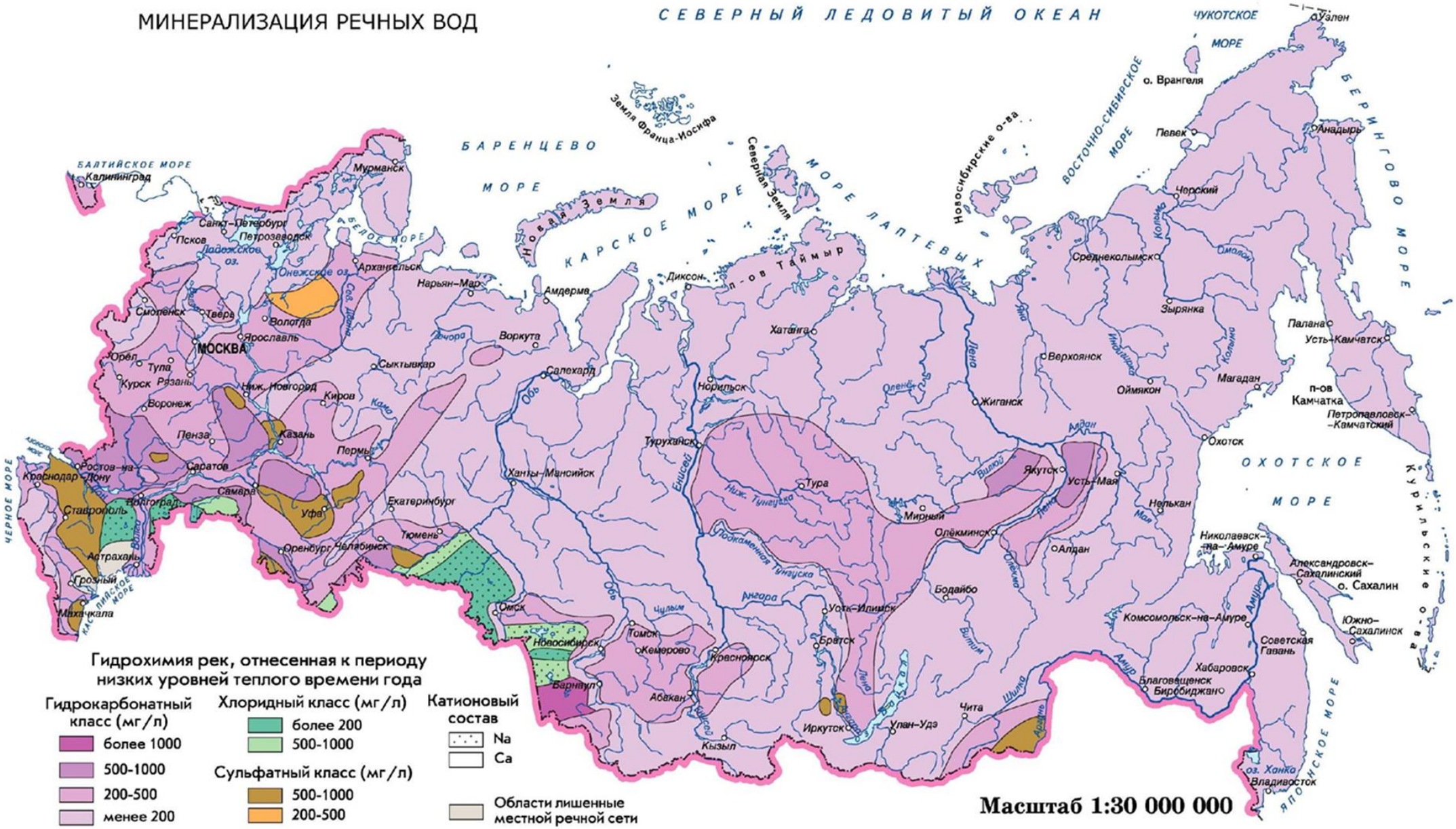
Среднемировой состав рек:

$$M0.099\frac{HCO_3 65\ SO_4 18\ Cl17}{Ca55\ Mg22\ Na20\ K3}$$

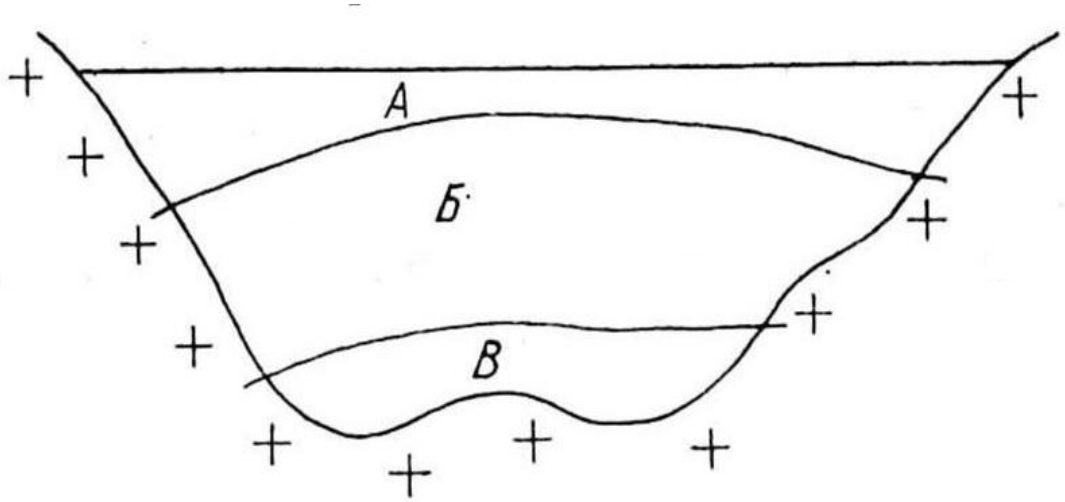
Грунтовые воды: $M0.24\frac{HCO_3 81\ Cl9\ SO_4 9\ NO_3 1}{Ca46\ Mg36\ Na20\ K2}$

Для поверхностных вод суши характерны низкие минерализации и климатическая зональность минерализации и химического состава.

Климатическая зональность речных вод

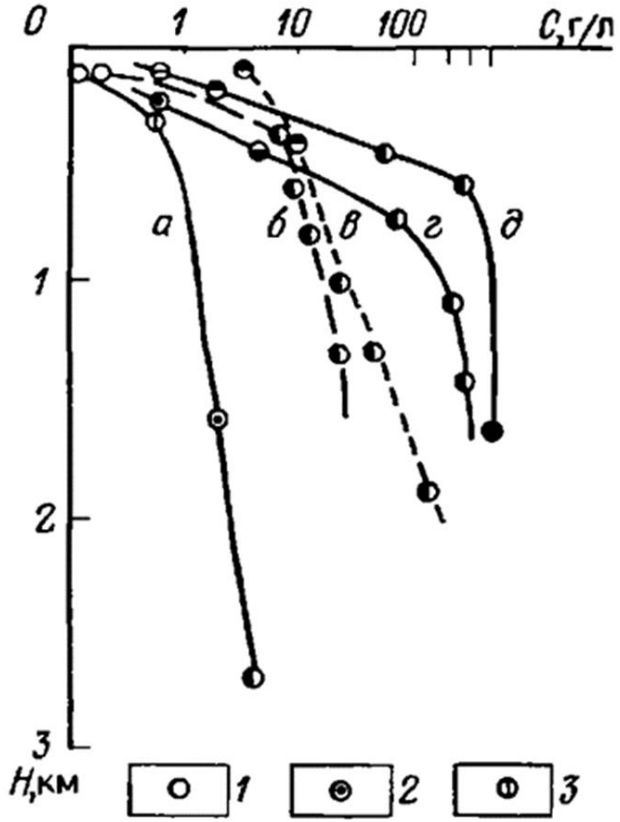


Подземные воды
Прямая гидрохимическая зональность



Принципиальная схема гидрогеохимической зональности гидрогеологических бассейнов.
А – пресные воды, Б – соленые воды, В - рассолы

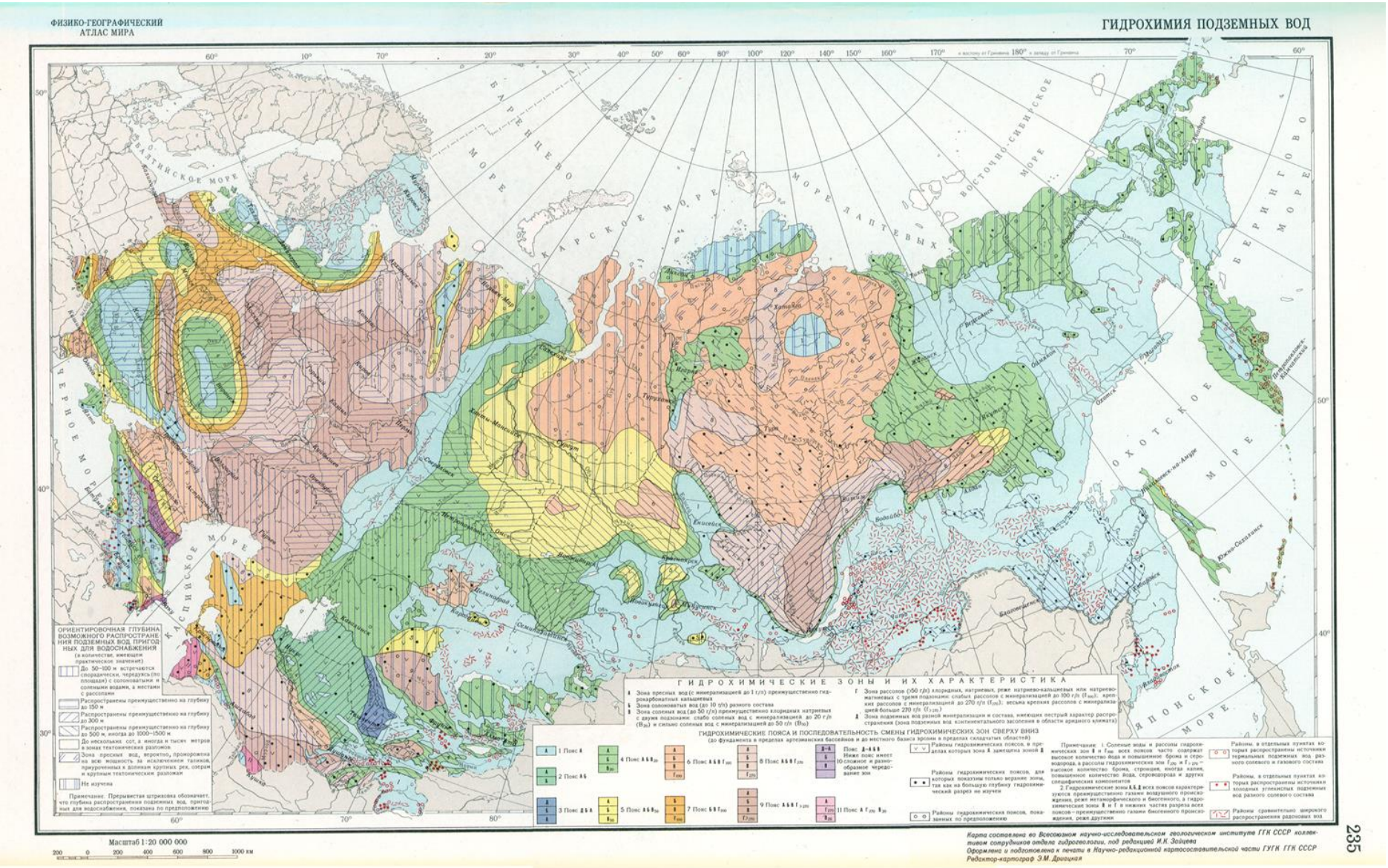
С глубиной в Земной коре минерализация подземных вод возрастает.



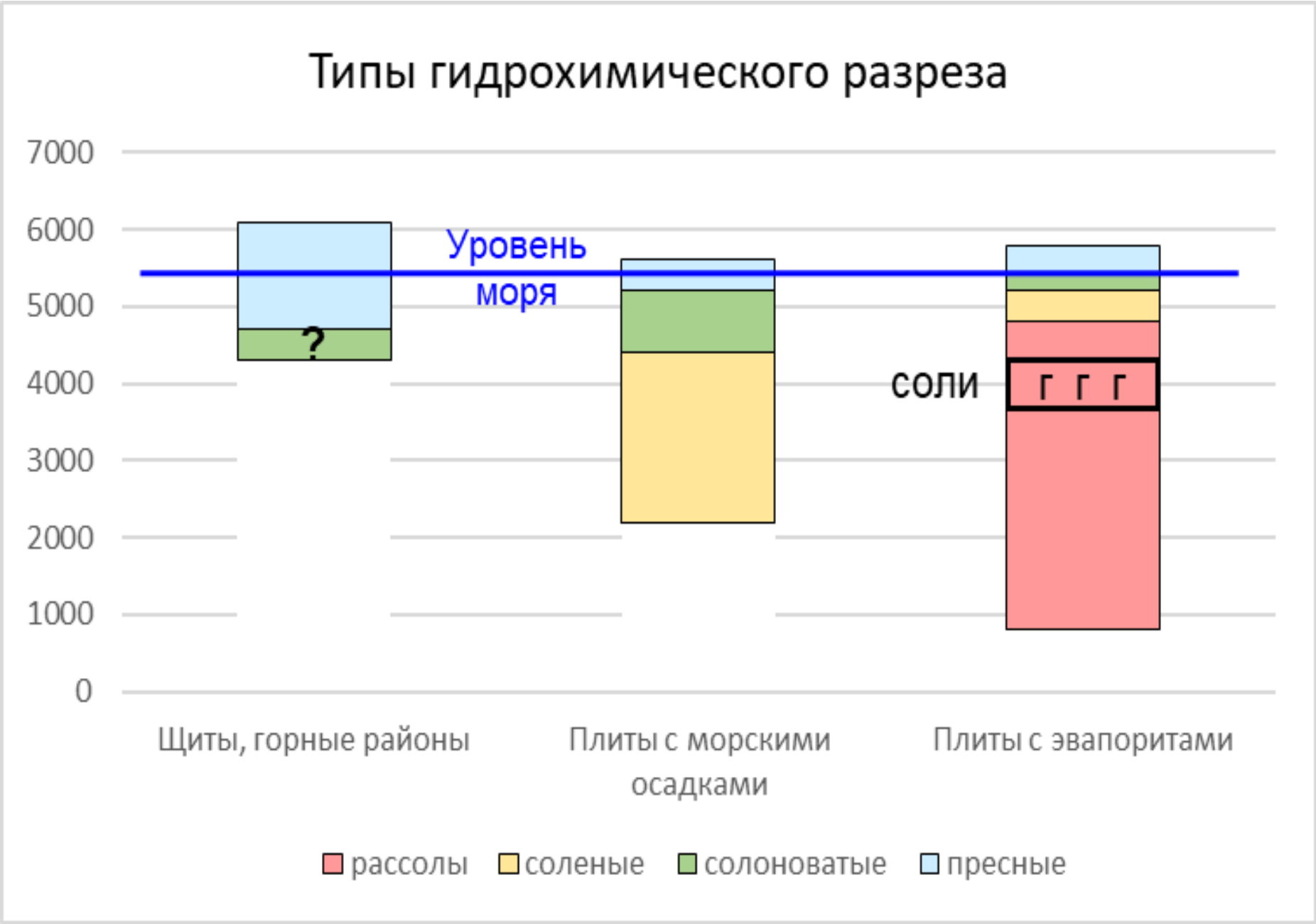
Проявления гидрохимической зональности в различных артезианских бассейнах.

а – Байкальский; б – Западно-Сибирский; в – Каракумский; г - Московский; д – Ангаро-Ленский

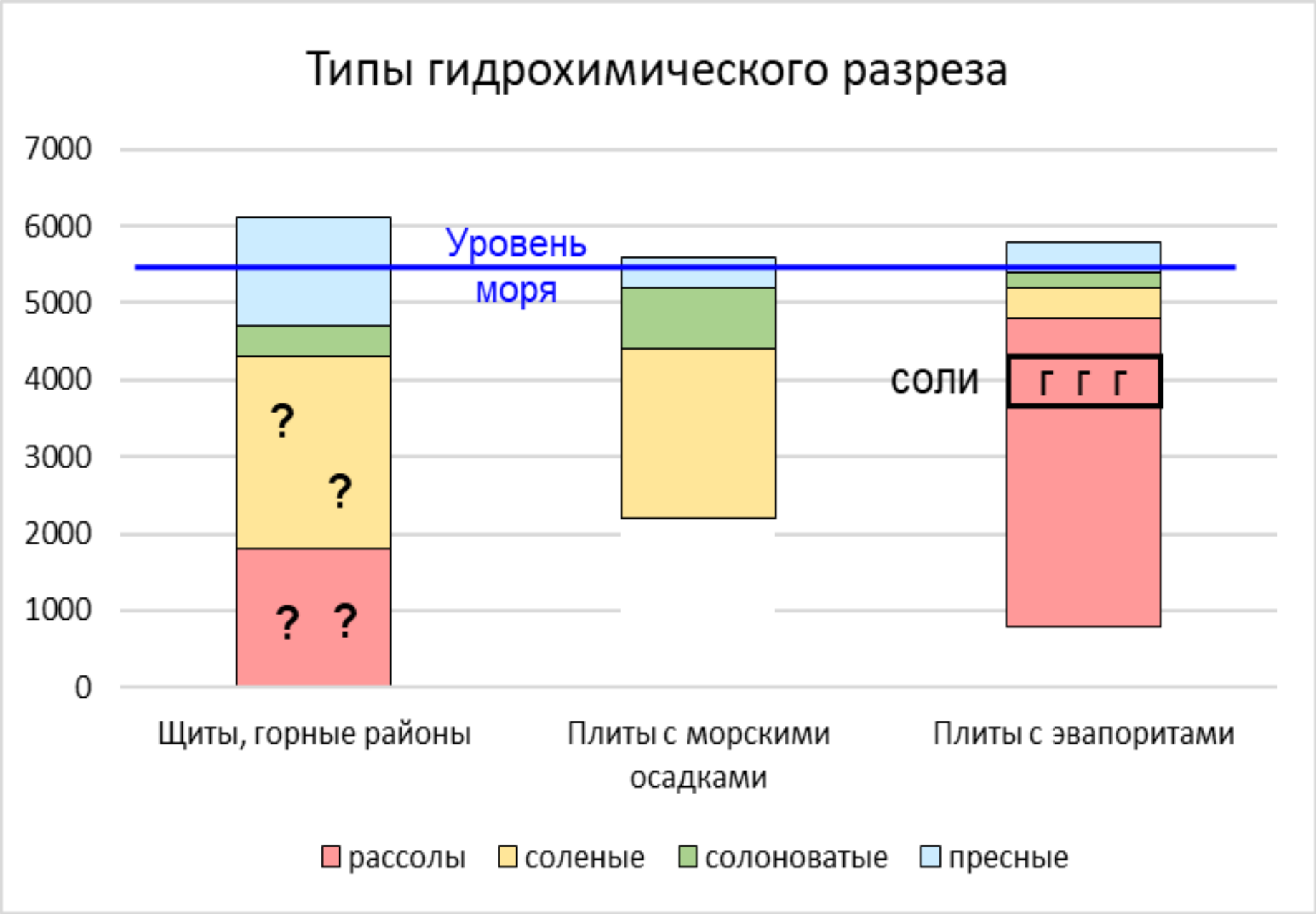
Химический состав подземных вод



На карте цветом показана минерализация подземных вод самого нижнего водоносного горизонта в осадочном чехле (для гидрогеологических массивов – минерализация трещинных вод)



Типы гидрохимического разреза и связь с геологическим развитием региона.



Типы гидрохимического разреза и связь с геологическим развитием региона (с учетом результатов бурения Кольской сверхглубокой скважины).

Происхождение гидросферы

Время появления гидросферы

Метаморфические комплексы Гренландии (3.8 млрд. лет) содержат в своем составе метаосадочные породы – доказательства протекания осадочных процессов с участием природных вод.

Хадейские «детритные» цирконы - обнаружены зерна цирконов с возрастами до 4.2 млрд. лет (единичные находки – до 4.32 млрд. лет) с утяжеленным изотопным составом кислорода ($\delta^{18}O$ до +8 ‰). Это признак того, что в состав протолита материнских (для циркона) пород входили осадки, прореагировавшие с холодной водой, т.е. признак существования гидросферы к этому времени.

Таким образом, зарождение гидросферы уходит в начальный период истории Земли (от которого не сохранилось геологической информации).

Космогенная (протопланетная) гипотеза – ныне отвергнута:

Гидросфера и атмосфера образуются путем конденсации летучих компонентов протопланетного облака на поверхности растущей планеты.

Противоречие фактическим данным: Благородные газы с «солнечной» сигнатурой (изотопной и элементной) присутствуют в атмосфере в очень малых количествах (менее 0,001 %).

Классическая концепция:
Гидросфера - результат постепенной дегазации мантии Земли.

А. При дифференциации мантии вода ведет себя как *некогерентный* компонент – накапливается в расплаве.

Б. При затвердевании внедрившегося в кору базальтового расплава вода и другие летучие компоненты (CO_2, SO_2, Cl, и др.) отделяются в виде вулканических газов (эффузивный вариант) или магматогенных флюидов (интрузивный вариант) и питают гидросферу.

Механизмы процессов ясны в теоретическом отношении, воспроизведены экспериментально, и согласуются с наблюдательным геологическим материалом.

Нет фактических геологических данных, противоречащих классической концепции.

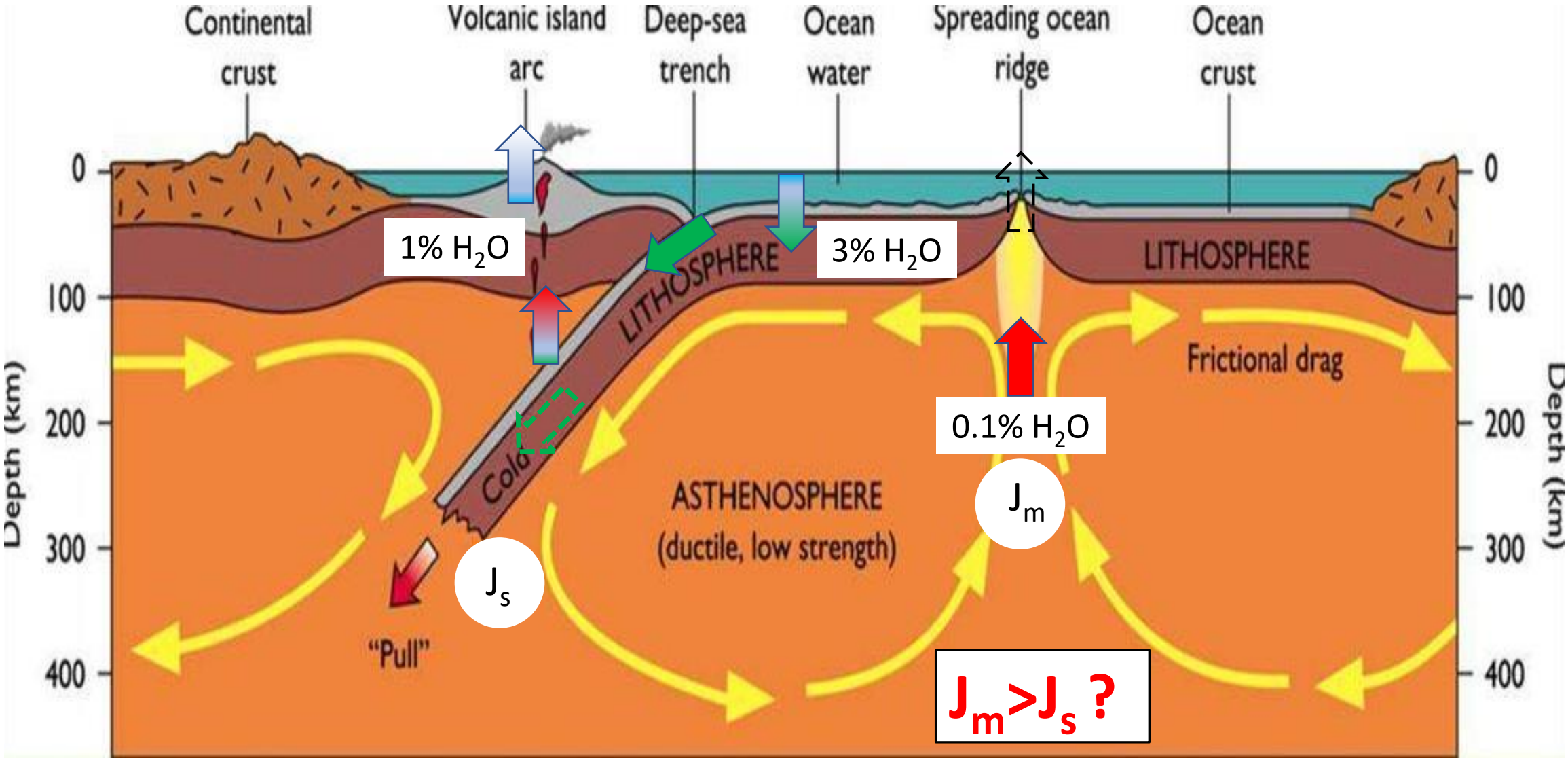
Нерешенная проблема «ювенильного флюида»

Ювенильные воды — глубинные воды, своим происхождением связаны с процессом охлаждения магматических очагов. Они образуются из кислорода и водорода, выделяющихся из магмы, и **впервые** вступают в круговорот воды в природе.

(Википедия)

По имеющимся изотопным данным, ювенильные воды в природе не зафиксированы.

Обмен водой между мантией и внешними оболочками Земли в тектонике литосферных плит



Кометная гипотеза происхождения гидросферы

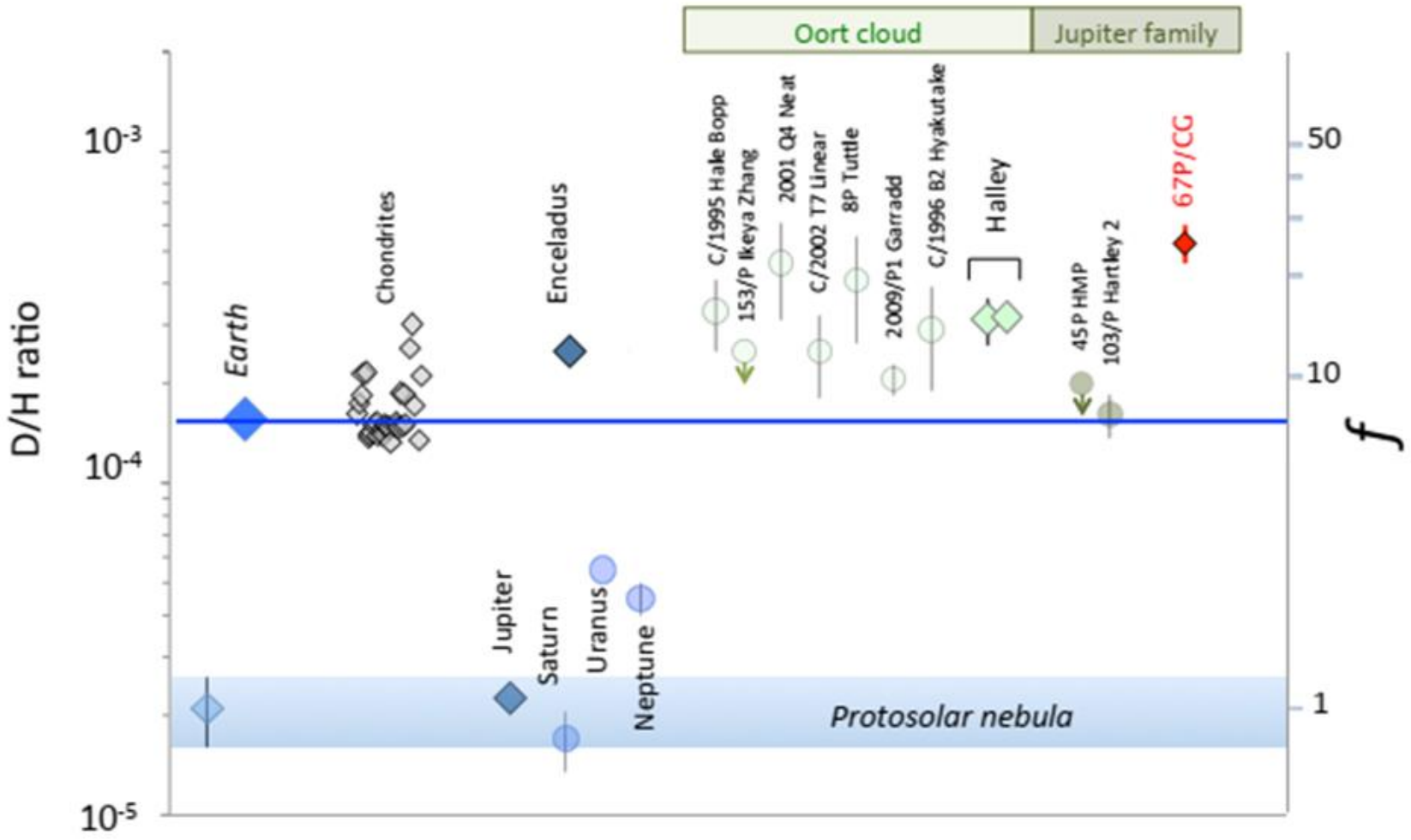
Если принять импактную гипотезу происхождения Луны, при столкновении родительских тез ранее сформированные подвижные оболочки (атмосфера и гидросфера?) будут полностью потеряны. (Косвенное подтверждение – отсутствие космогенного компонента в атмосфере Земли.)

Откуда взять их снова – их вещество прилетит из космоса в виде комет!

Если принять гипотезу «поздней метеоритной бомбардировки», основанную на статистике метеоритных кратеров на Луне, время формирования атмосферы и гидросферы – более 3,8 млрд. лет назад.

Нет никаких фактических геологических данных, подкрепляющих эту гипотезу.

Аргумент против кометной гипотезы: Несоответствие изотопного состава водорода комет составу Мирового океана.



Изотопный состав водорода Мирового океана тяжелее протопланетного облака. Причина этого – диссипация водорода из атмосферы в космическое пространство, более эффективная для H, чем для D.

Обратный процесс, который мог бы «облегчить» изотопный состав водорода, неизвестен.

Поэтому «тяжелый» водород комет противоречит идее о космогенном происхождении Мирового океана.