Тема 9. Графическое изображение состава природных вод

Основные задачи геохимии природных вод, для решения которых могут быть использованы графические методы:

0. Визуализация данных, иллюстрирующая полученные результаты.

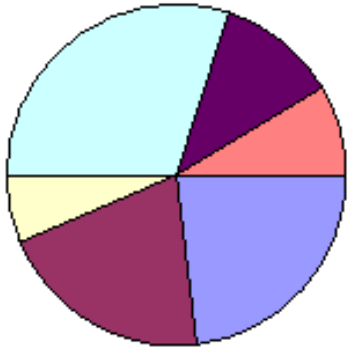
1. Визуализация данных при картировании состава вод.

2. Классифицирование (кластеризация) состава вод.

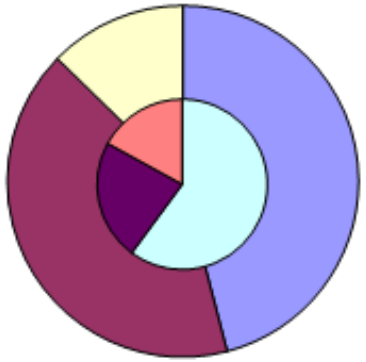
3. Выявление генетических связей вод по их геохимическому облику.

Использование при картировании.

А)



Б)



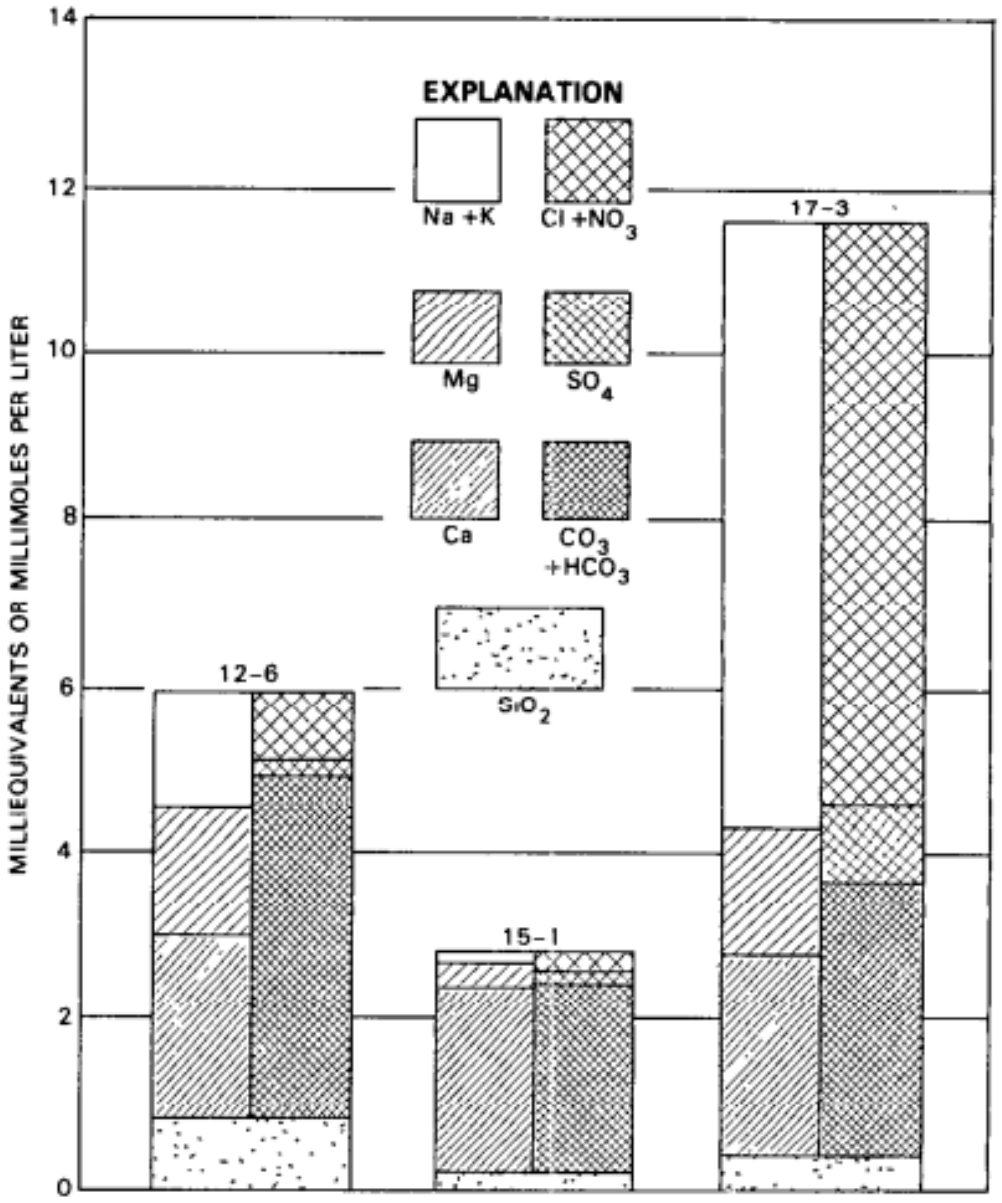
Круговые диаграммы:

А) Верхний полукруг изображает анионный состав, нижний – катионный («график–круг Толстихина»).

Б) Внутреннее кольцо показывает анионный состав, а внешнее – катионный .

Изображение состава индивидуального образца воды.

Ионные гистограммы (Collins, 1923; и др.)



По (Hem, 1989).

Совмещены две гистограммы – для анионов и для катионов. Компоненты выражены в эквивалентной форме (мг-экв/кг или %-экв/кг).

Может быть добавлено общее поле – растворенный кремнезем (как на рис.) или жесткость.

Важна последовательность компонентов. По принципу Фрезениуса (рост растворимости солей) для анионов: HCO_3 – SO_4 – Cl; для катионов: Ca – Mg – Na+K.

«Звездочки» и фигуры

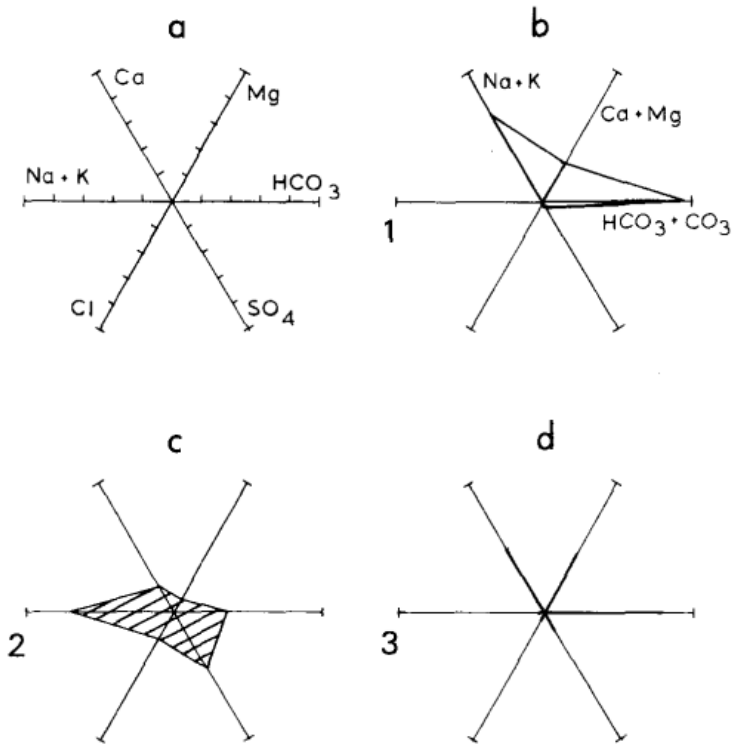


Диаграмма Тиккелла (1921) и ее модификации
По (Zaporozec, 1972).

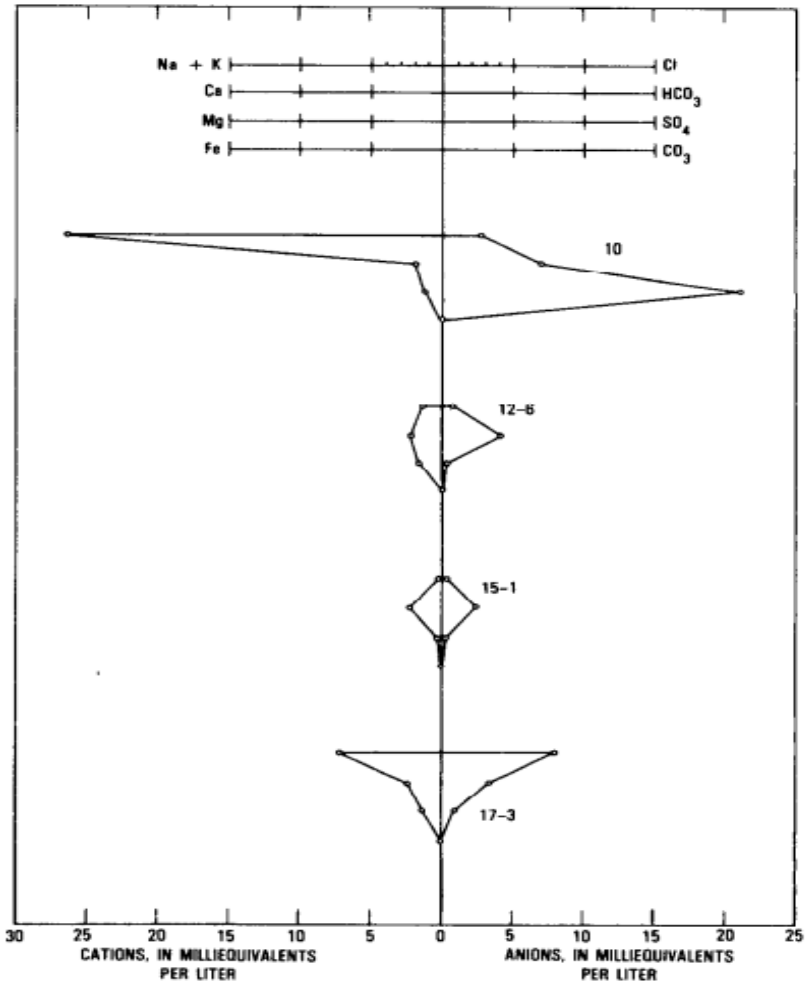
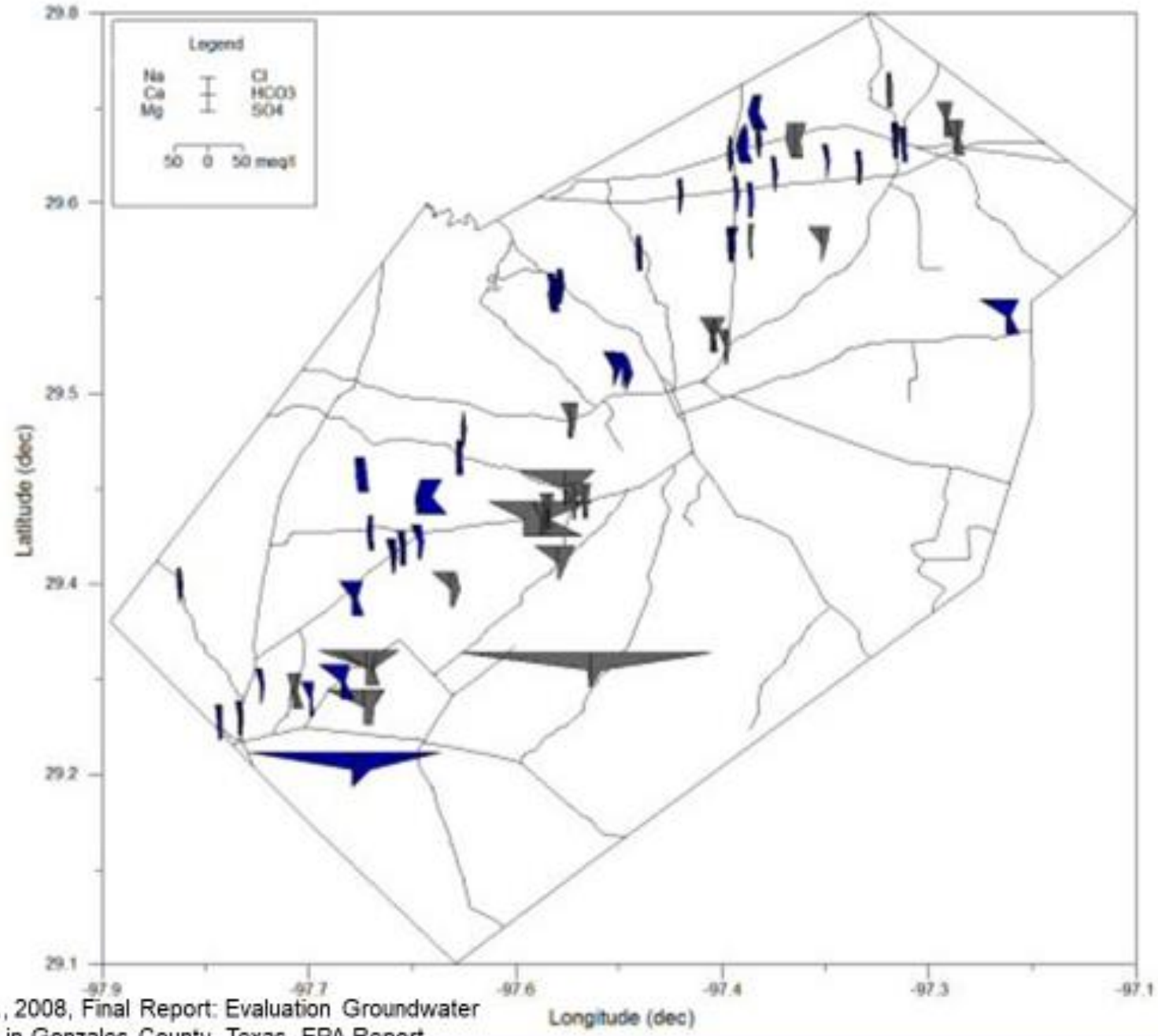


Диаграмма Стиффа (Stiff, 1951).
По (Hem, 1989).

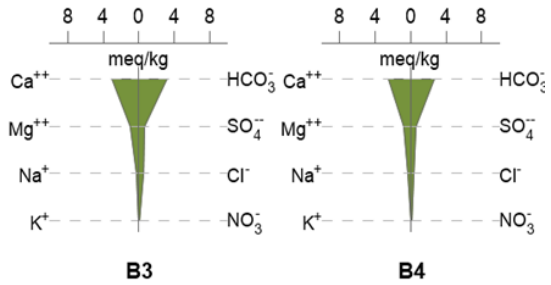


Abbott, M., 2008, Final Report: Evaluation Groundwater Chemistry in Gonzales County, Texas. EPA Report

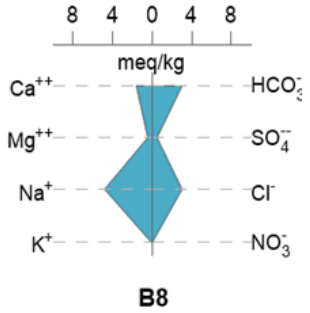
Пример использования диаграмм Стиффа при картировании.

Применение диаграмм Стиффа для интерпретации данных по водотокам урбанизированной территории (Битцевский лес, практика 326 группы, лето 2024 г.).

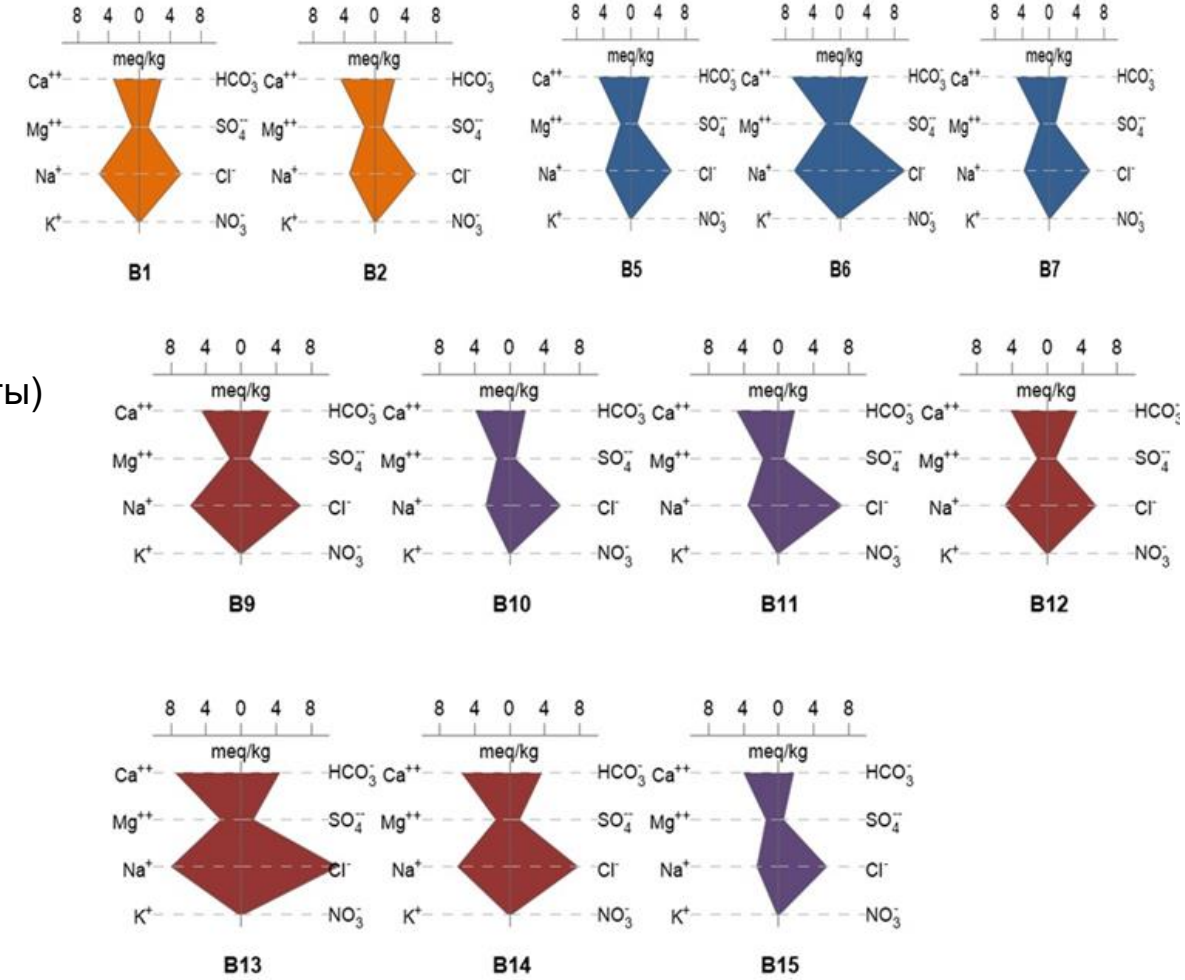
1 группа – родник и ручей (правый приток) – пример грунтовых вод атмосферного питания



2 группа – эвтрофированный водоем (4-й пруд, сан. Узкое)



3 группа – р. Чертановка, ее левые притоки и родники – пример грунтовых вод с техногенным загрязнением (противогололедные реагенты)



Многоточечные диаграммы.

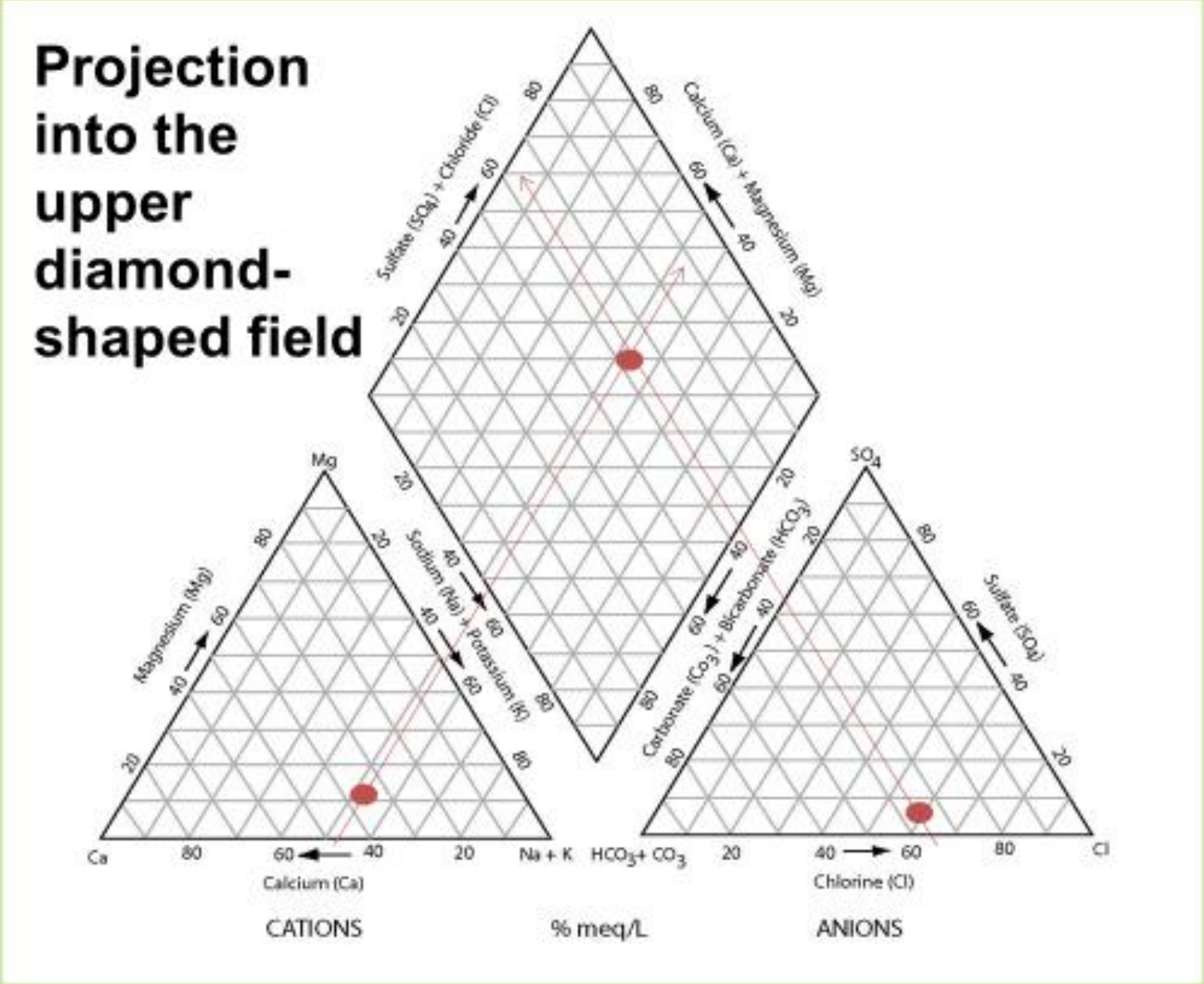
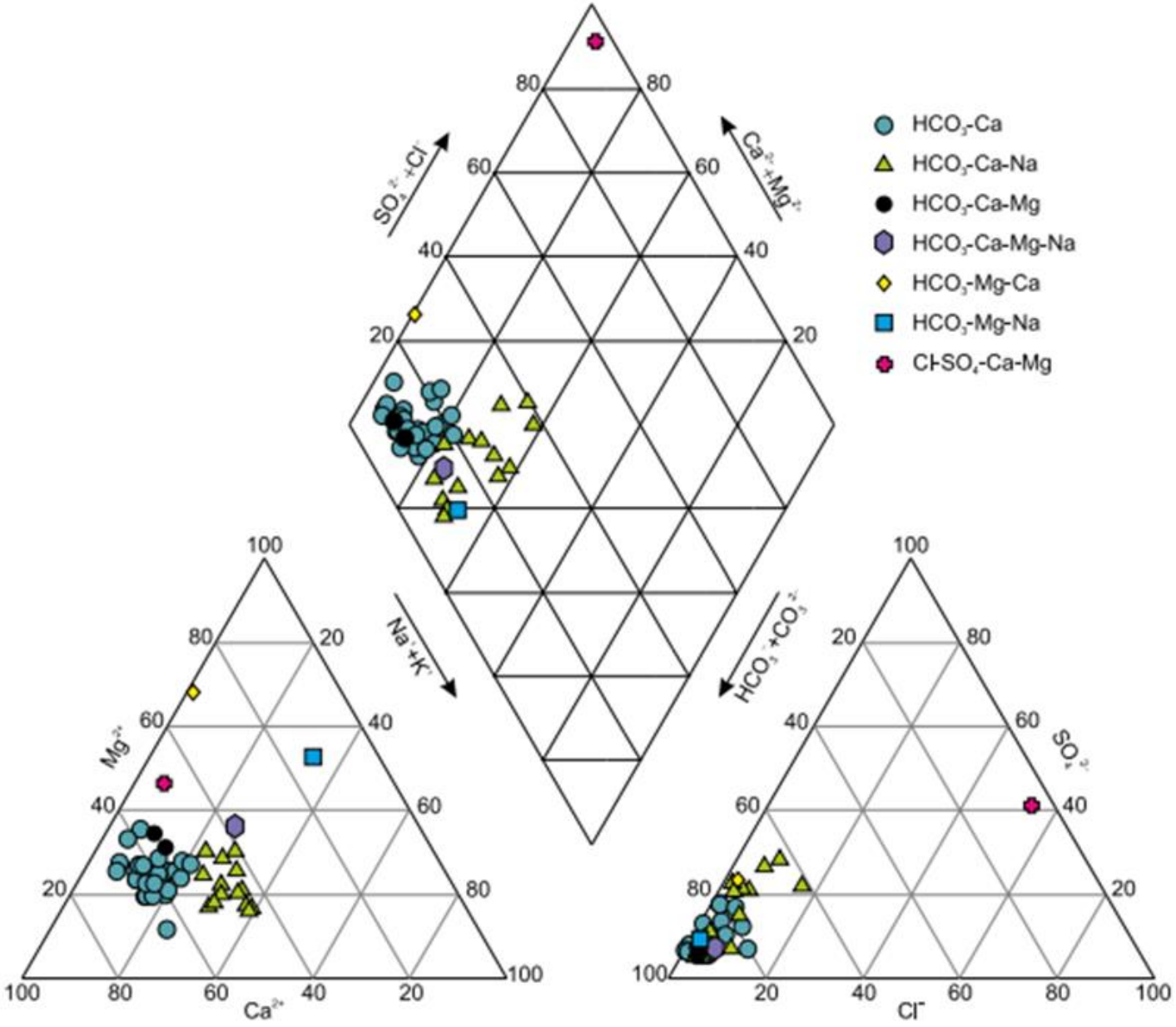


Диаграмма Пайпера (1944). Принцип построения

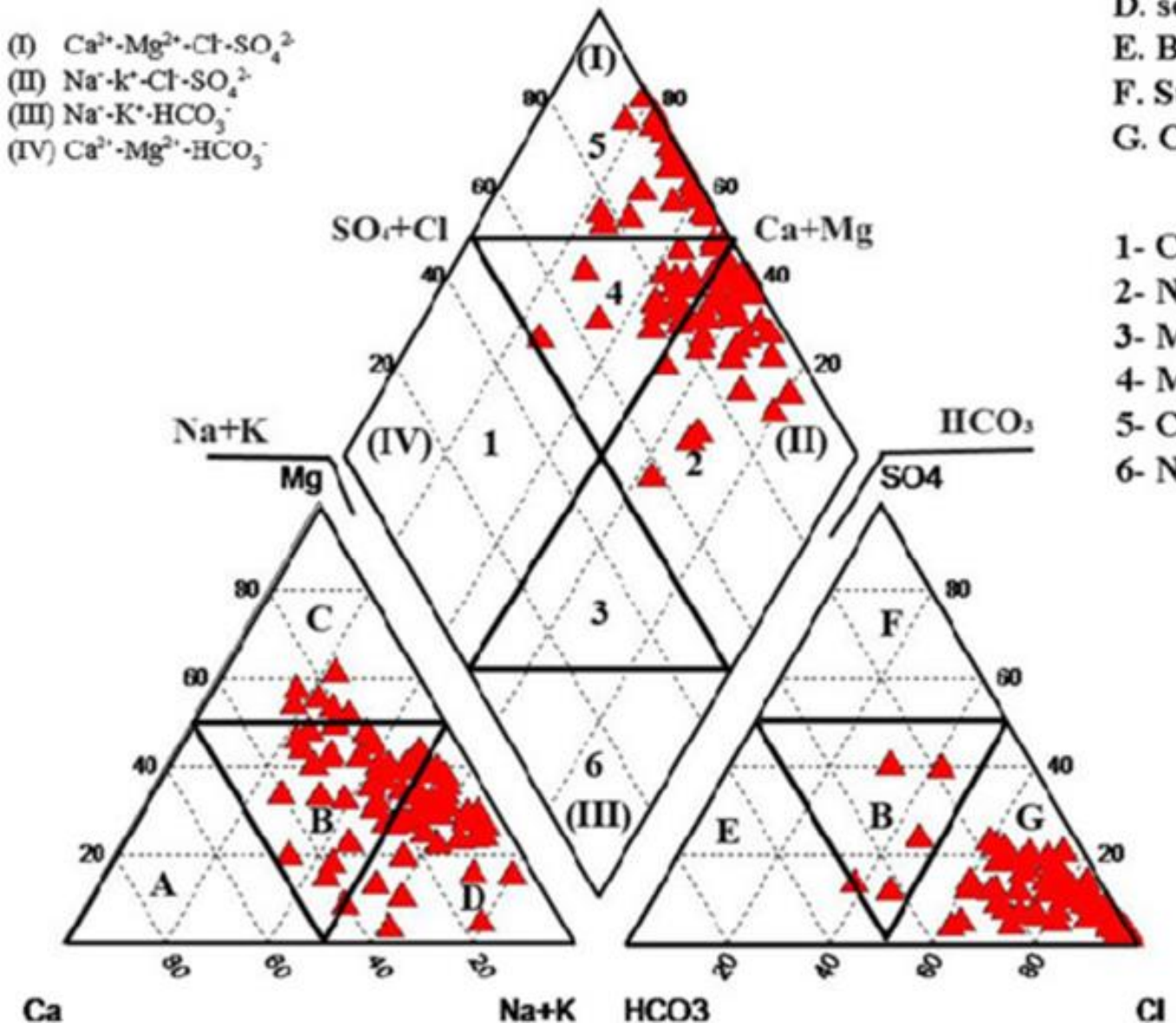
Диаграмма Пайпера



Из работы Д.А.Новикова и др. (2018)

Рис. 5. Диаграмма Пайпера состава радоновых вод Заельцовско-Мочищенской зоны.

Fig. 4 Piper trilinear diagram showing hydrogeochemical facies of the groundwater



A. Calcium type
B. No Dominant
C. Magnesium type
D. sodiam type
E. Bicarbonate type
F. Sulphate type
G. Chloride type

1- $CaHCO_3$
2- NaCl
3- Mixed $CaNaHCO_3$
4- Mixed CaMgCl
5- CaCl
6- $NaHCO_3$

Диаграмма Пайпера

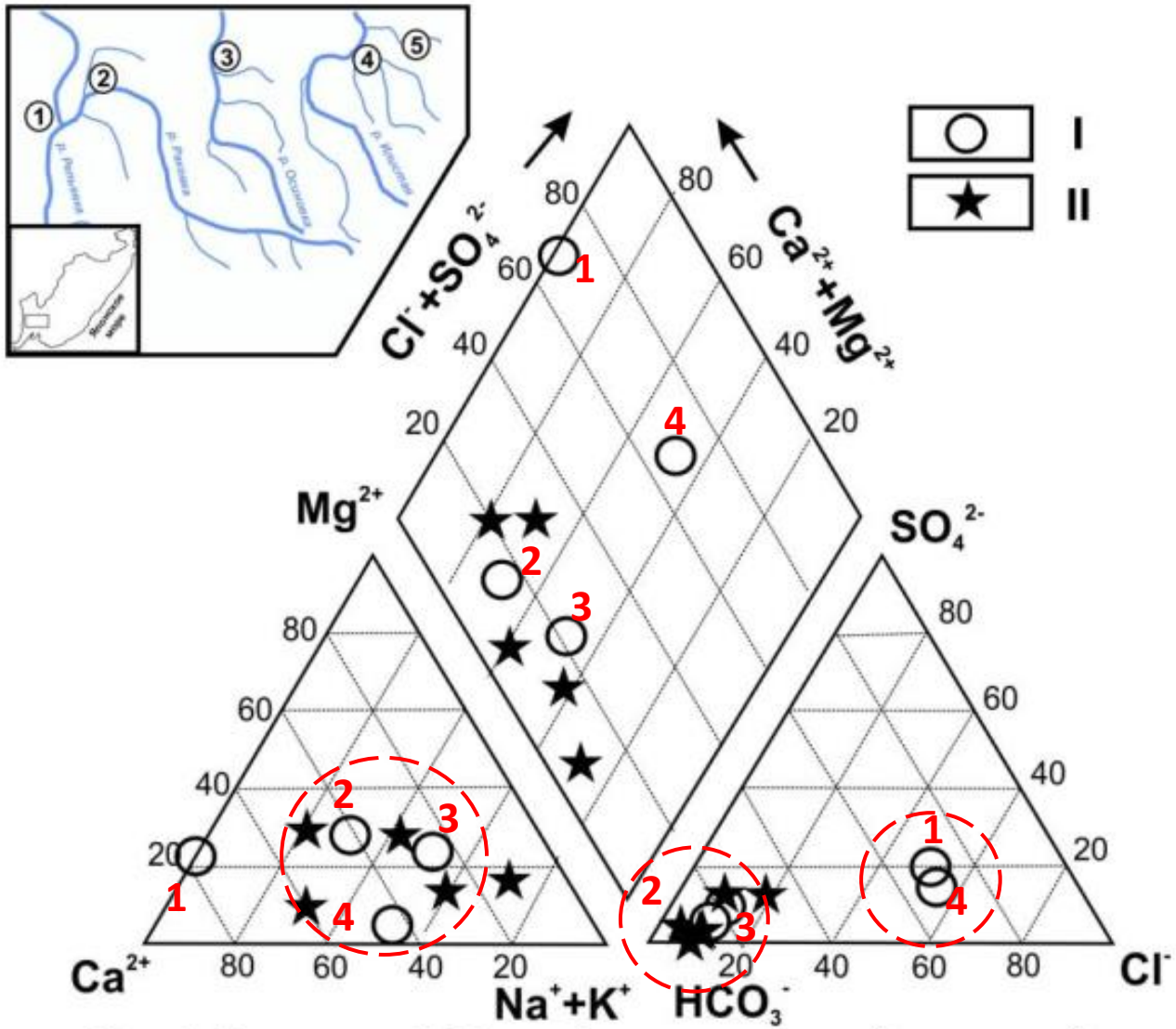


Рис. 1 Диаграмма Пайпера для питьевых подземных вод
I – Раздольненский речной бассейн. Скважины сел Михайловка (1), Воздвиженка (2);
II – бассейн р. Илистая. Скважины сел Горбатка (3), Ивановка (4), Ширяевка (5).

Дефекты классифицирования

Сколько кластеров?

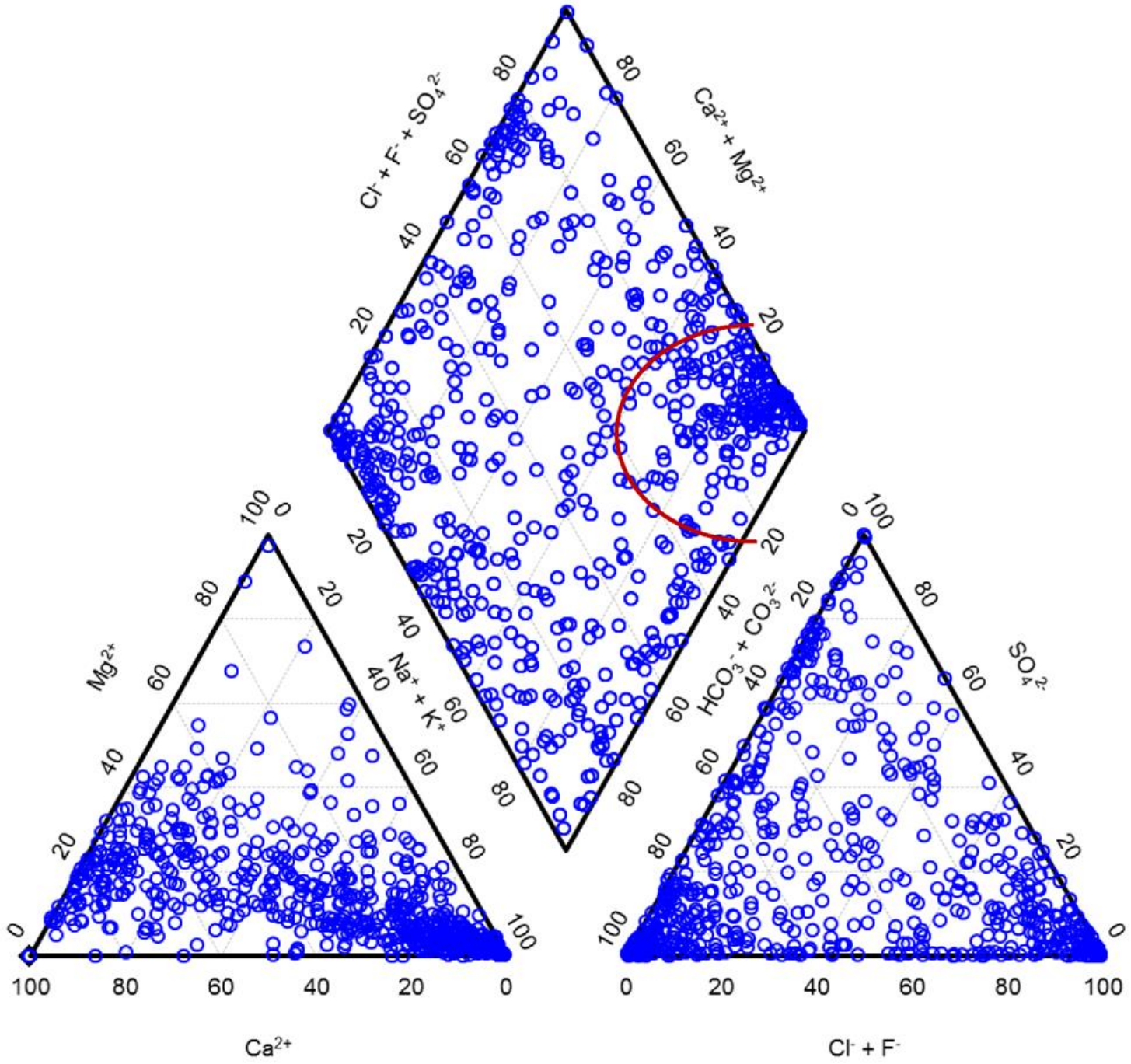


Диаграмма Пайпера

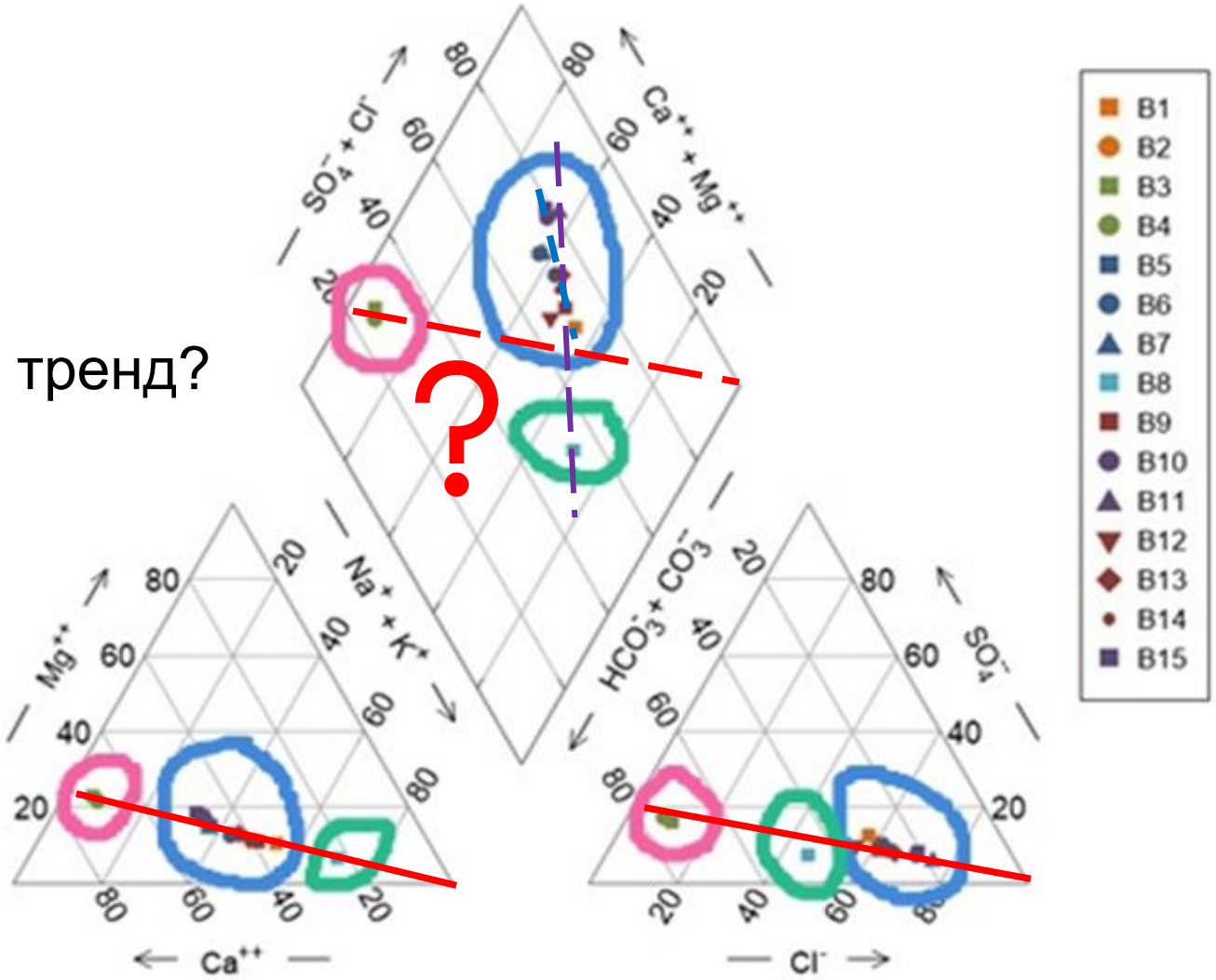
(Gros, 2013, fig. 2)

Природное разнообразие составов минеральных и термальных вод Центральной Европы. (Рассолы представлены в правом углу ромба.)

Как провести кластеризацию?

Состав водотоков урбанизированной территории на диаграмме Пайпера (Битцевский лес, данные практики 326 группы, лето 2024 г.).

Есть ли общий тренд?



Линия добавления NaCl

Примеры других многоточечных диаграмм.

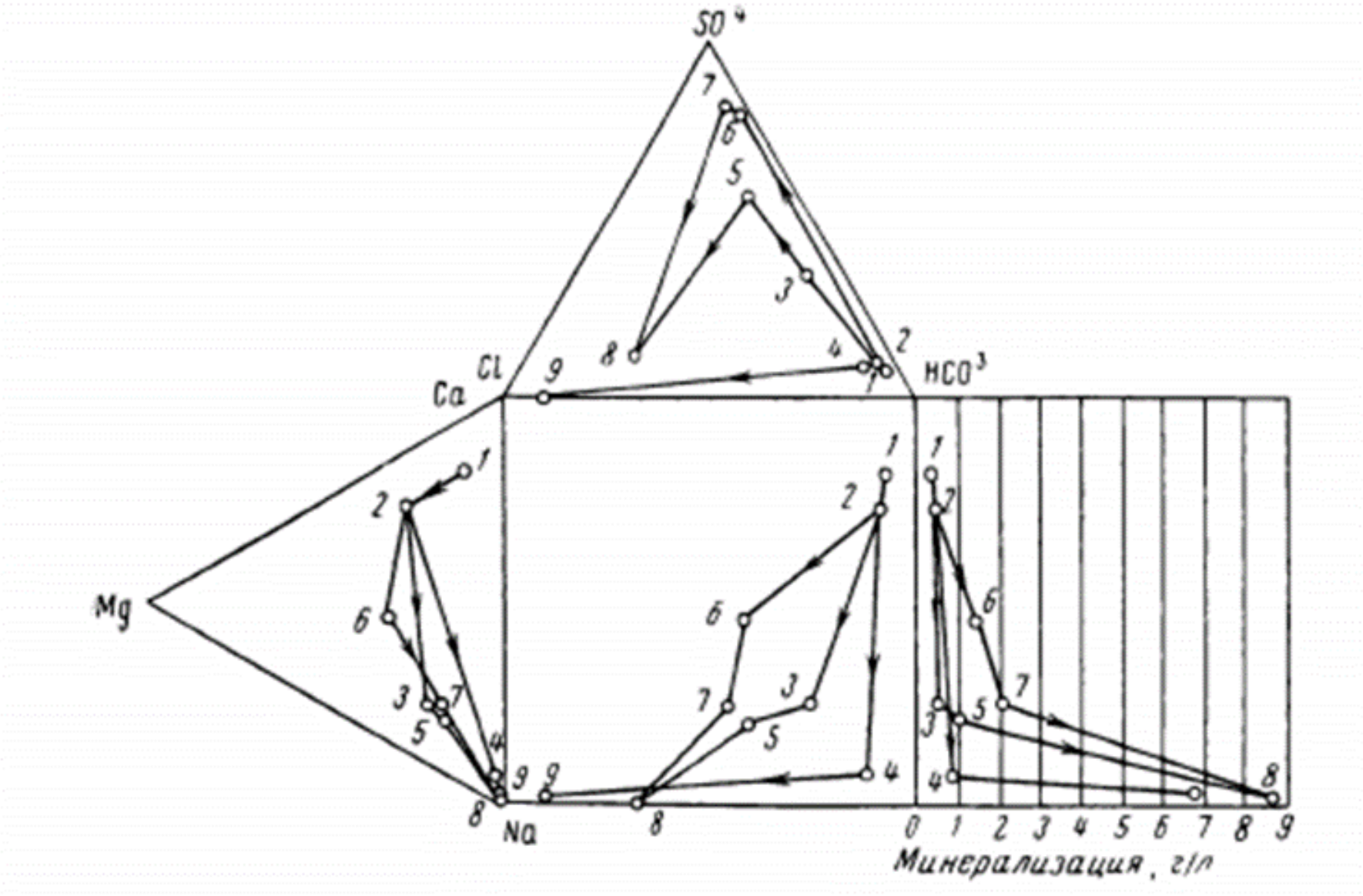


Диаграмма С.А.Дурова (1950)

Из работы Ю.А.Шутова (1966).

[Для подземных вод центральной части Крымских гор]

Стрелками показаны траектории изменения состава (метаморфизации) вод от пресных гидрокарбонатно-магниево-кальциевых к хлоридным (т. 1-2-3-5-8; т. 1-2-6-7-8; т. 1-2-4-9).

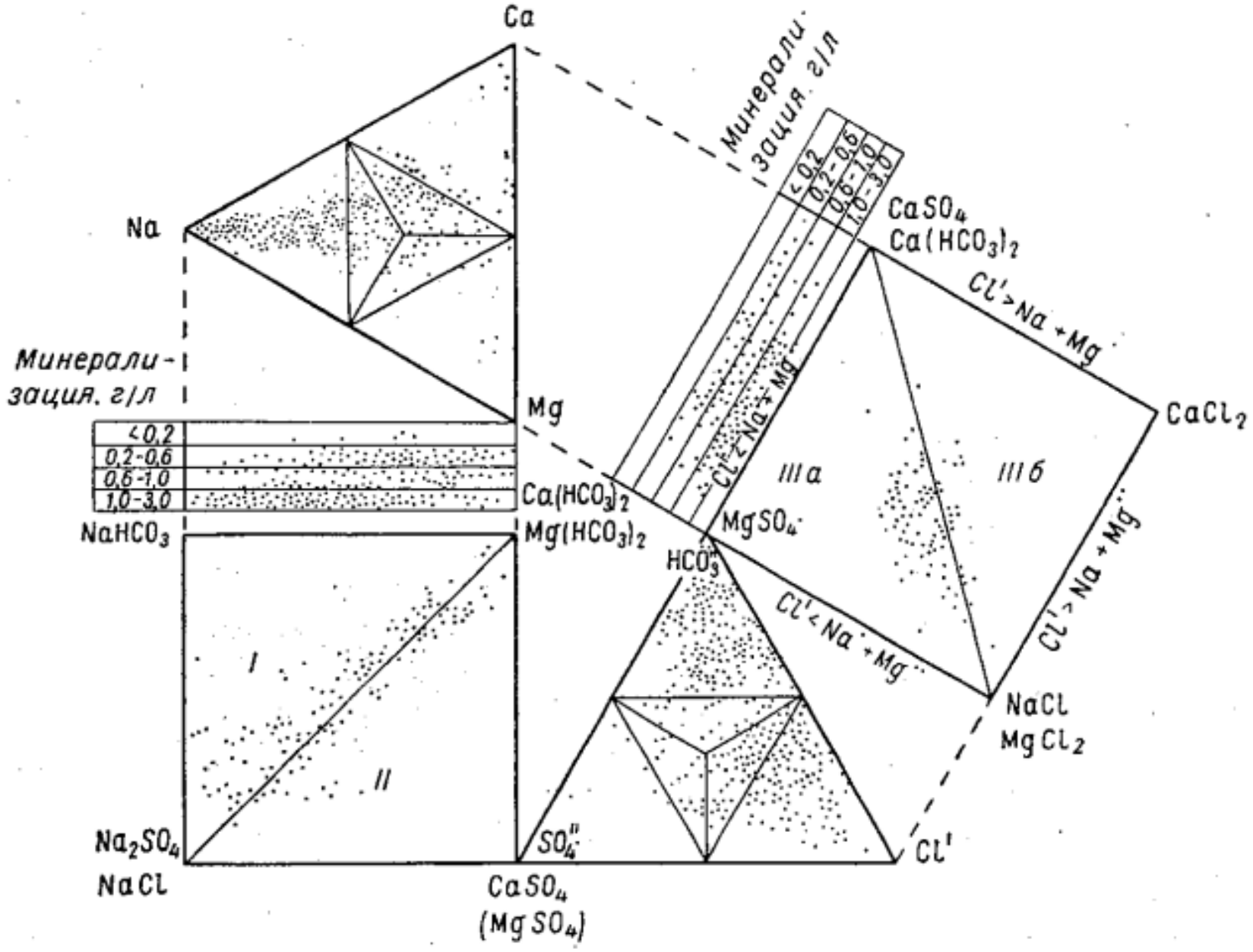


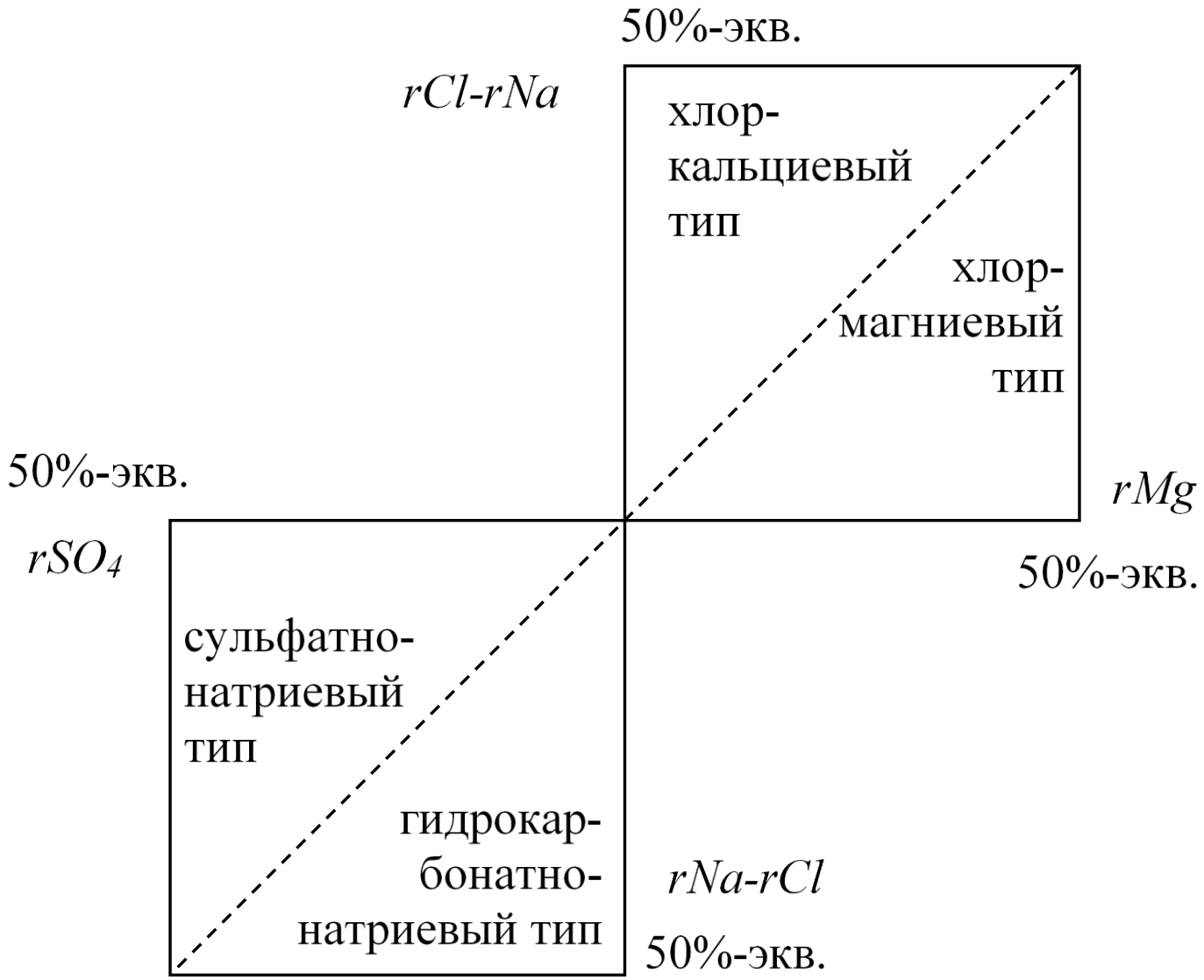
Диаграмма Е.В.Посохова (1965)

Из работы Е.В.Посохова (1966).

График химического состава линз пресных и солоноватых вод в Хвалынских и Хазарских отложениях (минерализация менее 3 г/л).

«Одноточечные» диаграммы
(уменьшение числа переменных).

Диаграмма В.А.Сулина (1948)



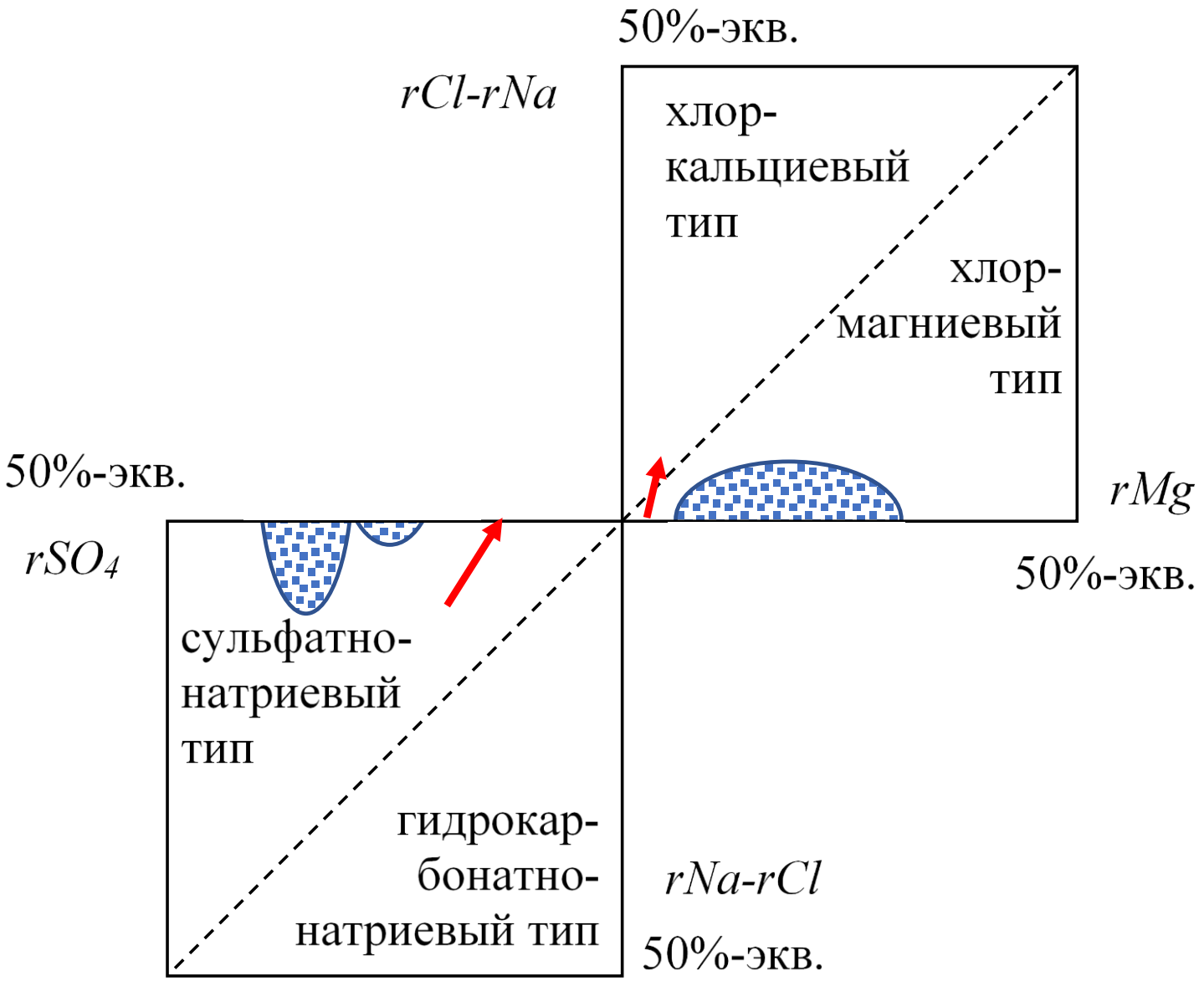


Диаграмма В.А.Сулина (1948)

Из-за особенностей построения:

1) на диаграмме не отражается присутствие в воде Са и HCO_3;

2) Между квадратами диаграммы нет совмещения контуров кластеров и траекторий эволюции воды (стрелками показан годовой цикл испарения воды зал. Карабогаз-гол).

Диаграмма М.Г.Валяшко (1965)

Рациональное уменьшение числа переменных

	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-
Na^+	$NaHCO_3$	Na_2SO_4	$NaCl$
Mg^{2+}	$Mg(HCO_3)_2$ $MgCO_3$	$MgSO_4$	$MgCl_2$
Ca^{2+}	$Ca(HCO_3)_2$ $CaCO_3$	$CaSO_4$	$CaCl_2$

Из анализа воды вычтены «труднорастворимые соли»

Карбонатный тип:

	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-
Na^+	$NaHCO_3$	Na_2SO_4	$NaCl$
Mg^{2+}	$Mg(HCO_3)_2$ $MgCO_3$	$MgSO_4$	$MgCl_2$
Ca^{2+}	$Ca(HCO_3)_2$ $CaCO_3$	$CaSO_4$	$CaCl_2$

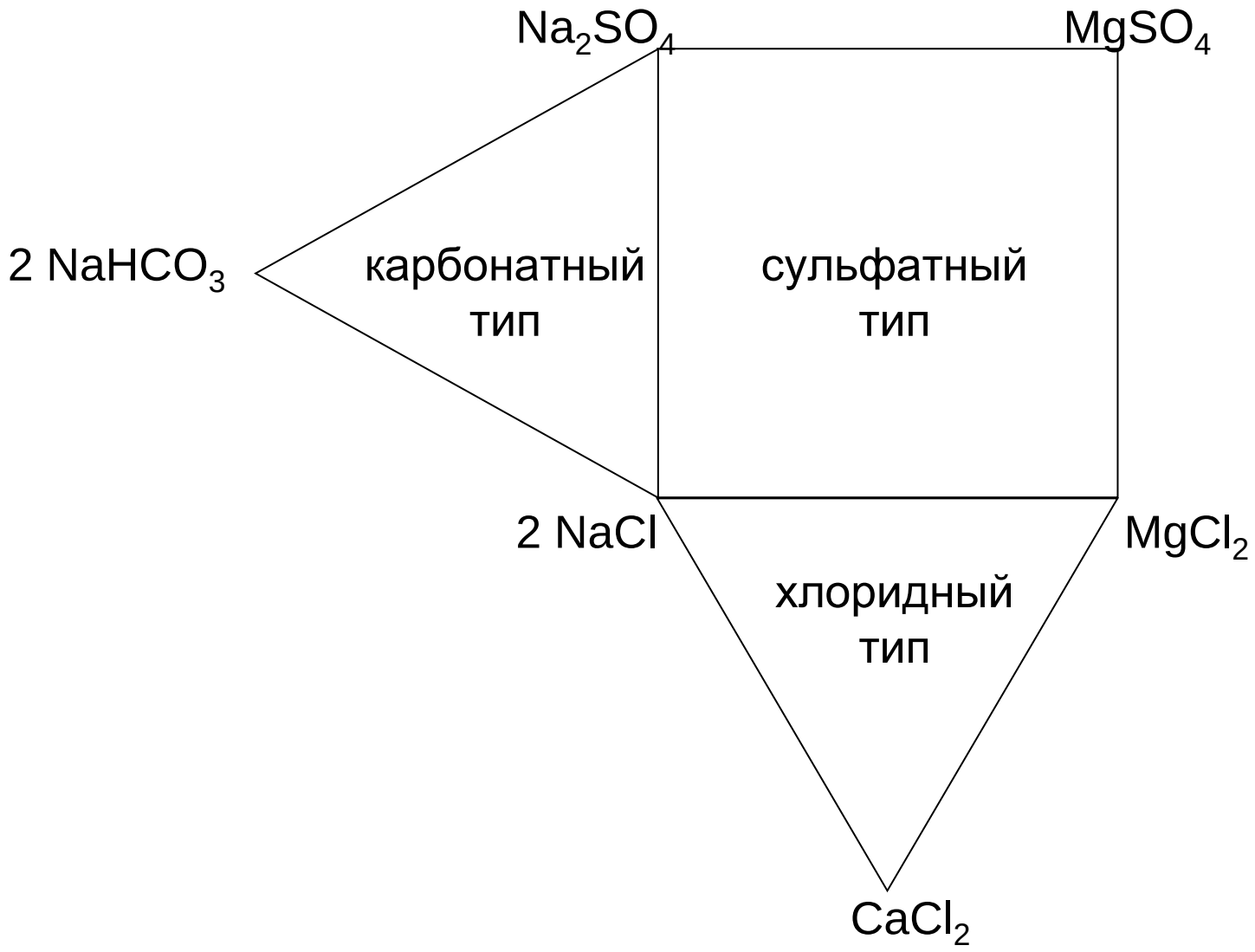
Сульфатный тип:

	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-
Na^+	$NaHCO_3$	Na_2SO_4	$NaCl$
Mg^{2+}	$Mg(HCO_3)_2$ $MgCO_3$	$MgSO_4$	$MgCl_2$
Ca^{2+}	$Ca(HCO_3)_2$ $CaCO_3$	$CaSO_4$	$CaCl_2$

Хлоридный тип:

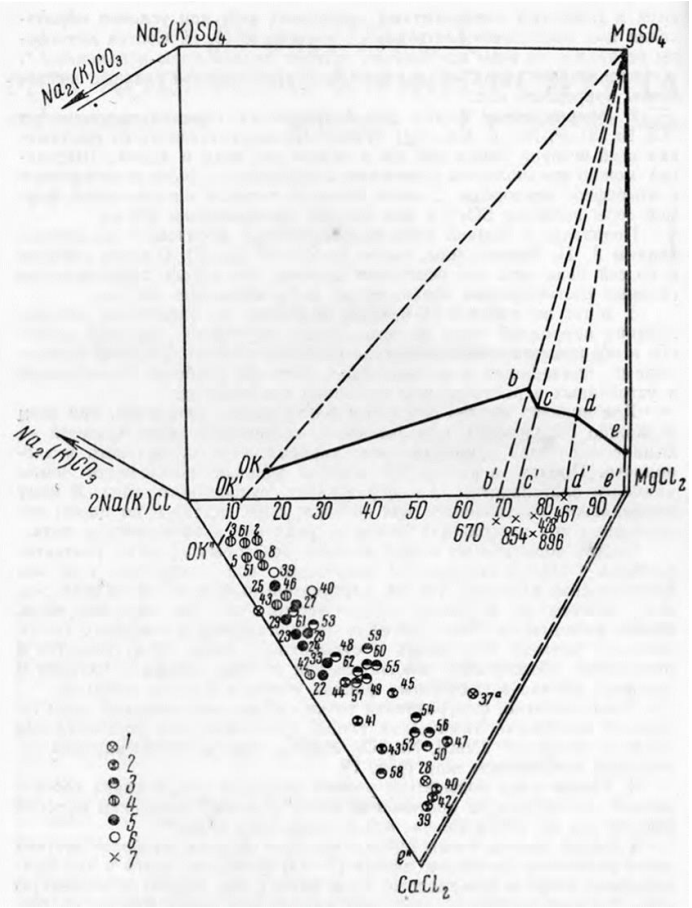
	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-
Na^+	$NaHCO_3$	Na_2SO_4	$NaCl$
Mg^{2+}	$Mg(HCO_3)_2$ $MgCO_3$	$MgSO_4$	$MgCl_2$
Ca^{2+}	$Ca(HCO_3)_2$ $CaCO_3$	$CaSO_4$	$CaCl_2$

Для каждого из трех типов получаются свои две независимых переменных.



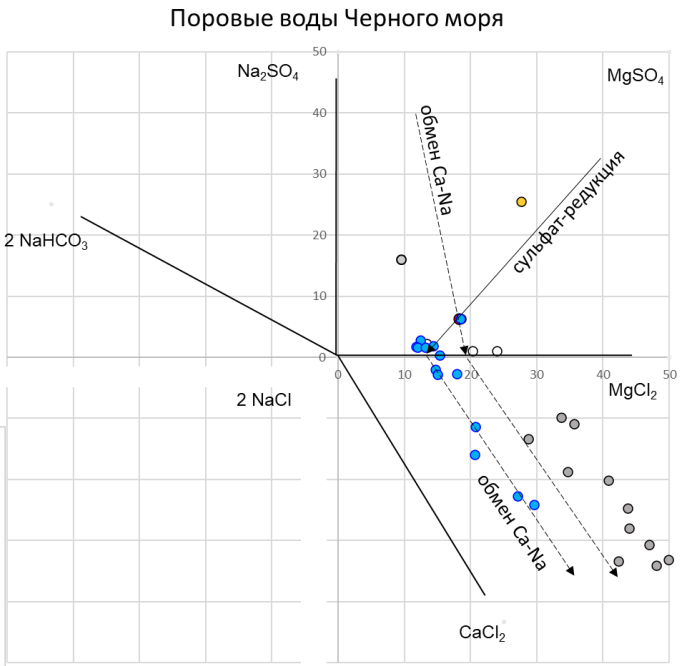
Общий вид объединенной диаграммы природных вод М.Г.Валяшко

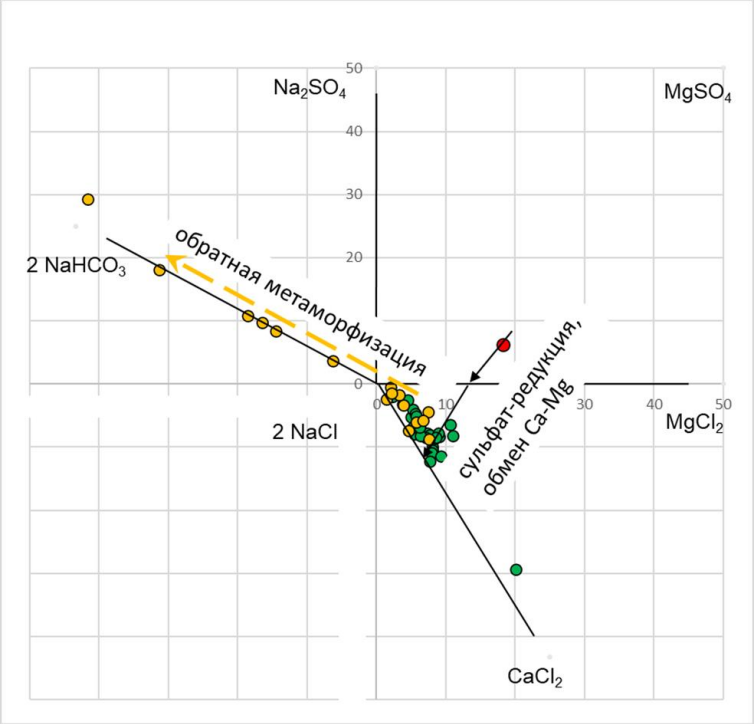
Примеры использования диаграммы Валяшко для расшифровки генезиса природных вод



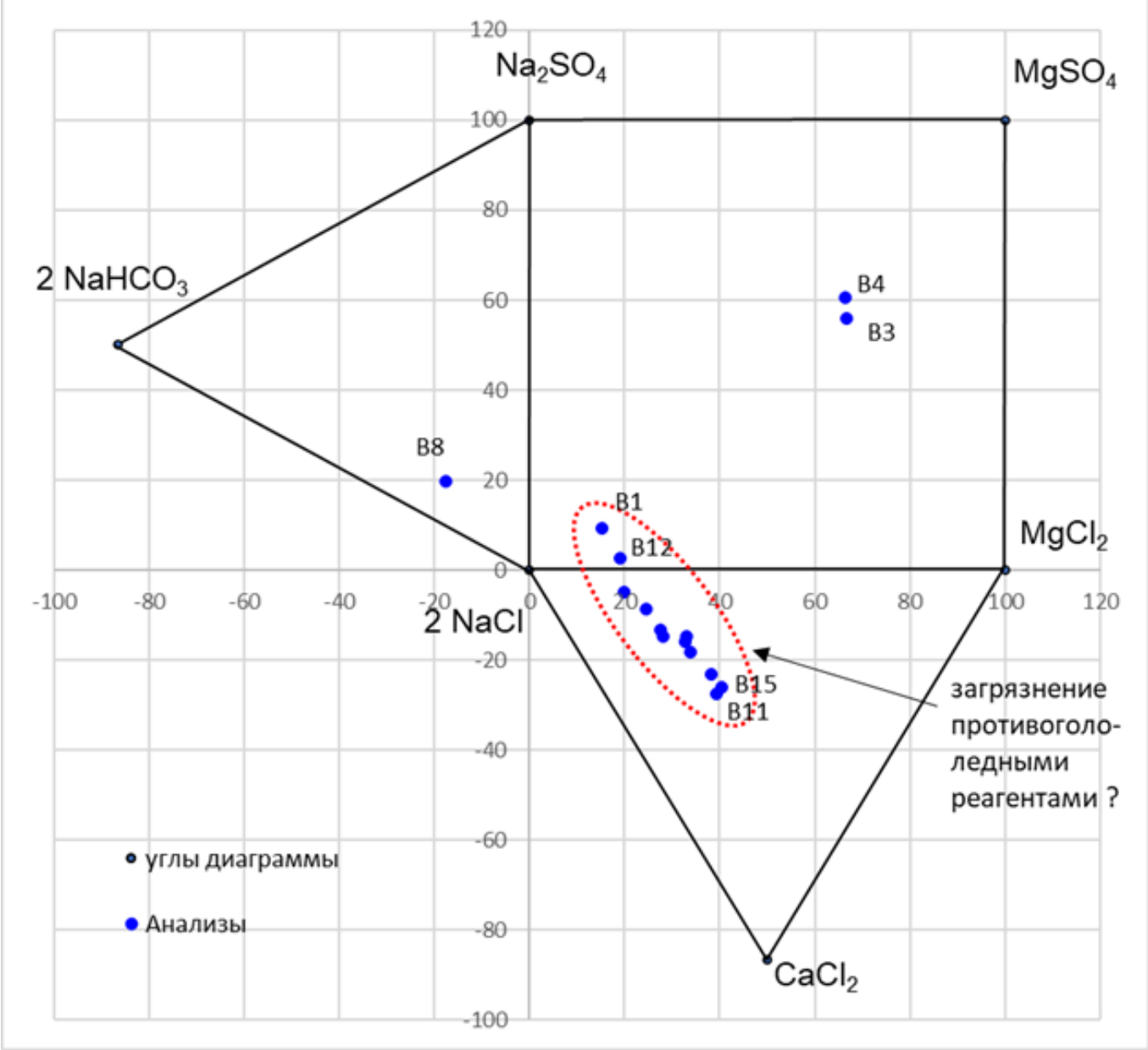
Подземные рассолы Восточной Сибири (см. лекцию «Подземные воды»).

Диагенез поровые вод осадков Черного моря (см. лекцию «Океан», ч. 3).





Пластовые воды смешанного генезиса, Зап.-Сибирская платформа (см. лекцию «Подземные воды»).



Состав водотоков урбанизированной территории на диаграмме Валяшко (Битцевский лес, данные практики 326 группы, лето 2024 г.).

B3, B4 – грунтовые воды атмосферного питания;
B12 – эвтрофированный пруд;
остальные – р.Чертановка и ее левые притоки – тренд грунтовых вод, загрязненных противогололедными реагентами.

Решение домашней задачи

Последовательность расчета координат точек на диаграмме Валяшко

1. Пересчитать концентрации всех ионов в эквивалентную форму:

$$\text{эквивалентные вес} = \frac{\text{атомный (молекулярный) вес}}{\text{заряд}}$$

$$\text{Эквивалентная форма концентрации} = \frac{\text{массовая форма } (\frac{\text{г}}{\text{кг}})}{\text{эквивалентный вес}}$$

2. Уравнять сумму катионов и сумму анионов. Для этого может понадобиться внести поправку в какой-то компонент.

<u>Общее правило:</u> поправка вносится в тот компонент, в котором возможна самая большая аналитическая абсолютная ошибка.

Обычно таким компонентов является натрий. В случае, когда натрия мало, поправка вносится в тот компонент, концентрация которого максимальна.

Последовательность расчета координат точек на диаграмме Валяшко

3. Упростить состав

Малые компоненты присоединяют к макрокомпонентам:

$[HCO_3] = HCO_3 + CO_3 + H_3SiO_4 + PO_4 + BO_4 + HS + F + OH +$ органические кислоты

$[SO_4] = SO_4 + S_2O_3$

$[Cl] = Cl + Br + I + NO_3$

[Ca] = Ca + Sr + Ba + Fe + ТМ (тяжелые металлы)

$[Na] = Na + K + NH_4$

[Mg] = Mg

4. Определить тип воды

а) Отделить кислые воды (pH<3)

б) Если $HCO_3 \geq Ca + Mg$ – карбонатный тип

иначе ($HCO_3 \leq Ca + Mg$)

в) Если $Ca \geq HCO_3 + SO_4$ – хлоридный тип

иначе ($Ca \leq HCO_3 + SO_4$)

г) сульфатный тип.

Последовательность расчета координат точек на диаграмме Валяшко

а) Карбонатный тип

$$a = \frac{HCO_3 - Ca - Mg}{Na} \cdot 100\%$$

$$b = \frac{SO_4}{Na} \cdot 100\%$$

б) Хлоридный тип

$$f = \frac{Mg}{Cl} \cdot 100\%$$

$$g = \frac{Ca - HCO_3 - SO_4}{Cl} \cdot 100\%$$

в) Сульфатный тип

1) если $HCO_3 \geq Ca$

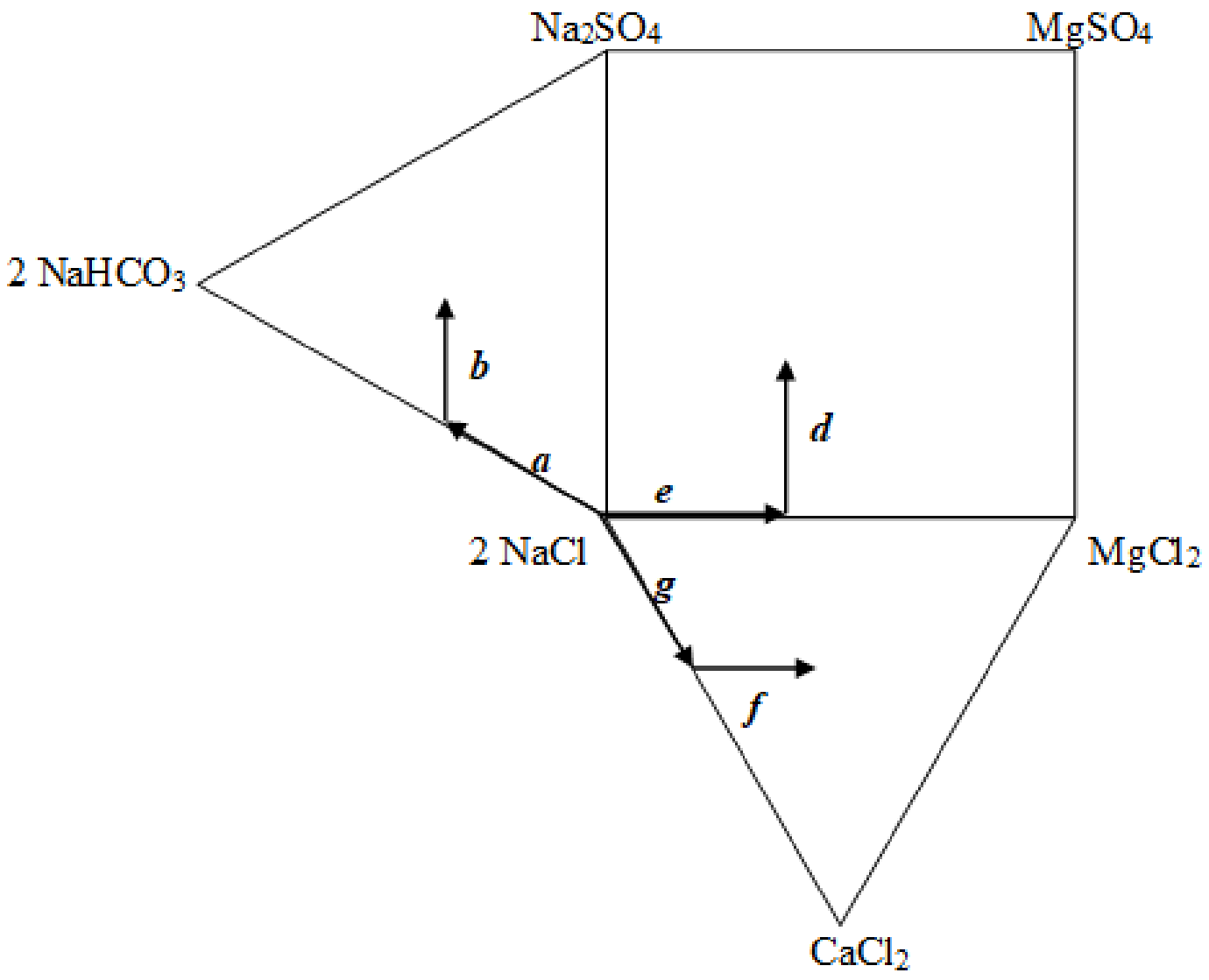
$$d = \frac{SO_4}{SO_4 + Cl} \cdot 100\%$$

$$e = \frac{Ca + Mg - HCO_3}{SO_4 + Cl} \cdot 100\%$$

2) если $HCO_3 < Ca$

$$d = \frac{HCO_3 + SO_4 - Ca}{Na + Mg} \cdot 100\%$$

$$e = \frac{Mg}{Na + Mg} \cdot 100\%$$



Как откладывать координаты на диаграмме Валяшко.

Рекомендации к расчету траектории состава воды при протекании заданного процесса

1. Записать уравнение реакции. Определить, какие компоненты состава воды при этом возрастают, какие убывают.
2. За исходную точку взять приведенный в задаче состав воды – упрощенный состав после п.3.
3. Провести мысленный эксперимент – пошаговое протекание реакции и соответствующее изменение состава воды. (Внимание: изменения концентраций компонентов происходят в соответствии со стехиометрией реакции, **в эквивалентных количествах**. В результате после каждого шага изменений вода должна оставаться электронейтральной.)
4. Провести расчет координат для каждого шага процесса, как описано выше в п. 4 и 5. (Внимание, в ходе реакции может измениться тип воды или расчетное условие HCO3><Ca. При этом изменятся используемые формулы.)
5. Шаг изменения выбрать (подбором) так, чтобы на диаграмме это давало заметное смещение точек. Траектория должна быть охарактеризована 3-4 точками в поле каждого типа воды.
6. Построить траекторию на диаграмме, попытаться найти ее геометрические свойства (параллельность сторонам полей, принадлежность лучам из вершин и т.п.)

Уравнения некоторых реакций, траектории которых надо определить в задачах

Реакция сульфат-редукции:

$SO_4^{2-} + 2(CH_2O)_{орг.в\text{-}во} \rightarrow H_2S + 2HCO_3^-$

Реакция катионного обмена:

$2Na^+ + Ca[ПК] \rightarrow Na_2[ПК] + Ca^{2+}$

Реакция гидролиза альбита:

$4NaAlSi_3O_8 + 6H_2O \rightarrow Al_4Si_4O_{10}(OH)_8 + 8SiO_2 + 4Na^+ + 4OH^-$

Реакция доломитизации:

$Mg^{2+} + 2CaCO_3 \rightarrow CaMg(CO_3)_2 + Ca^{2+}$