

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.

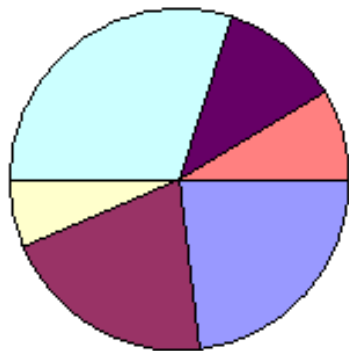
1. Визуализация данных при картировании состава вод.

2. Классифицирование (кластеризация) состава вод.

3. Выявление генетических связей вод по их геохимическому облику.

Использование при картировании.

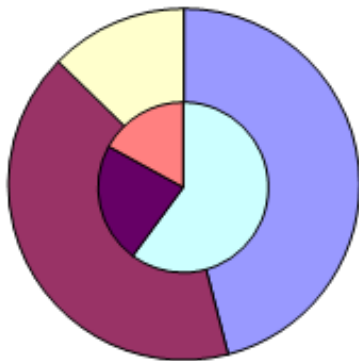
А)



Круговые диаграммы:

А) Верхний полукруг изображает анионный состав, нижний – катионный.

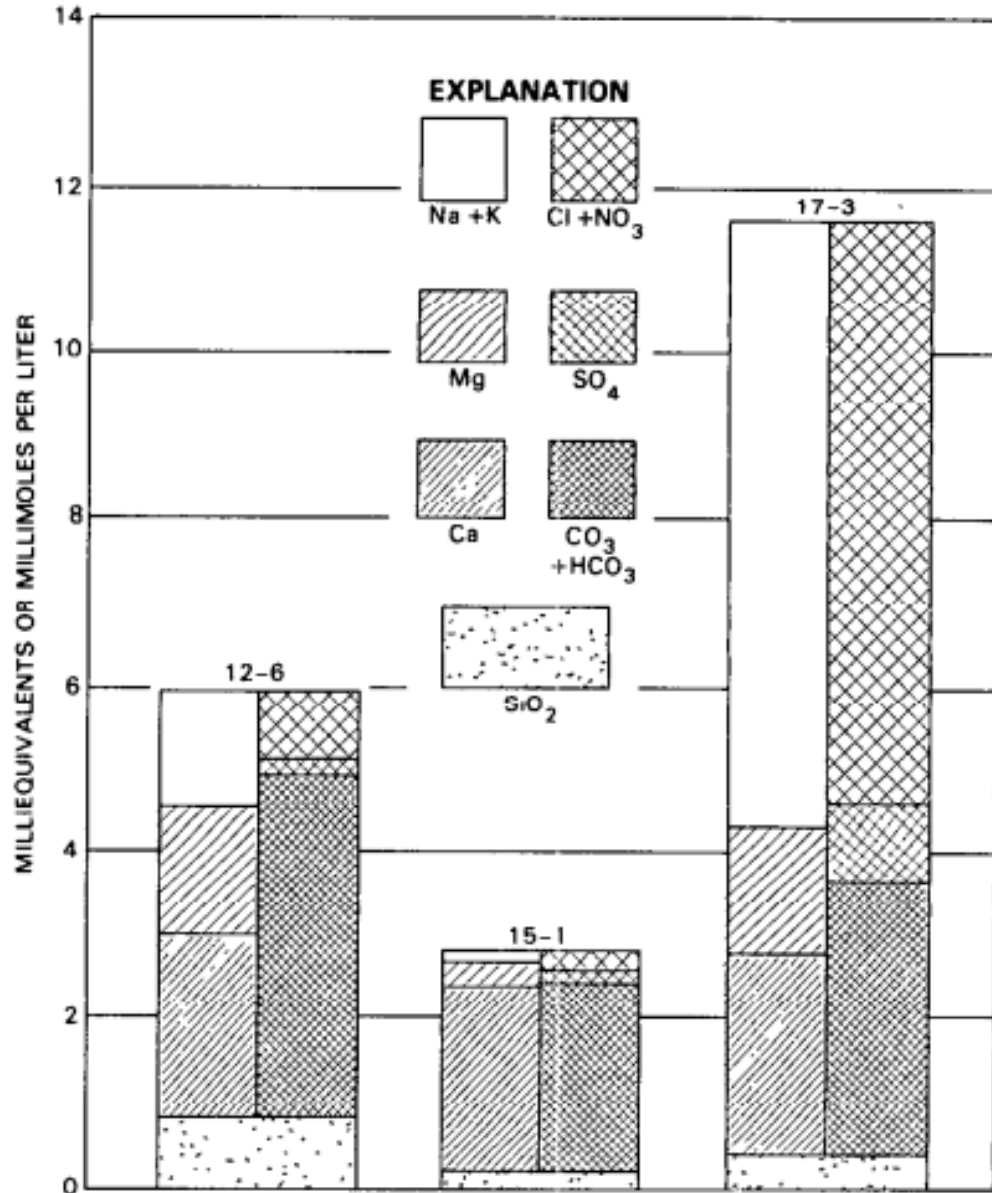
Б)



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

Изображение состава индивидуального
образца воды.

Ионные гистограммы (Collins, 1923; и др.)



По (Нем, 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: HCO₃ – SO₄ – Cl; для катионов: Ca – Mg – Na+K.

«Звездочки» и фигуры

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

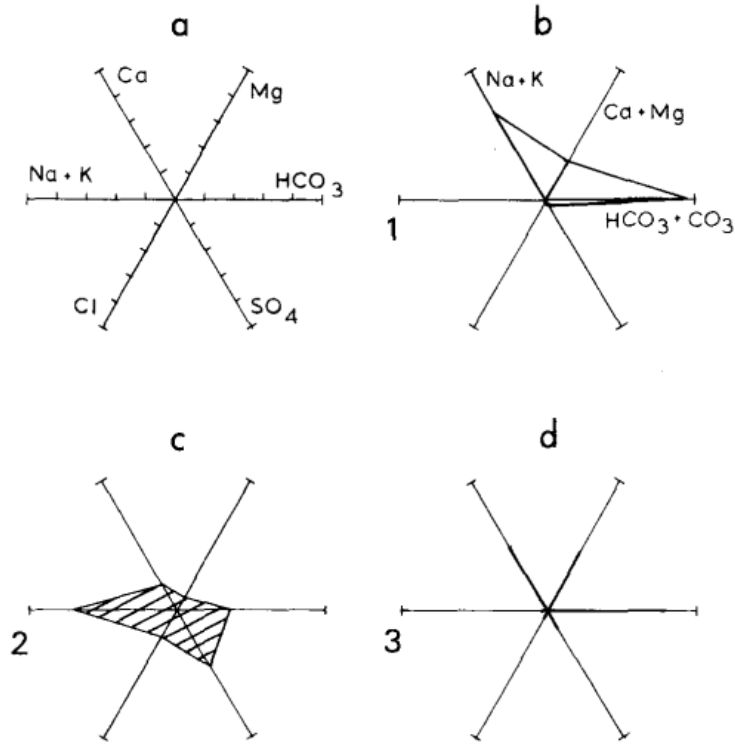
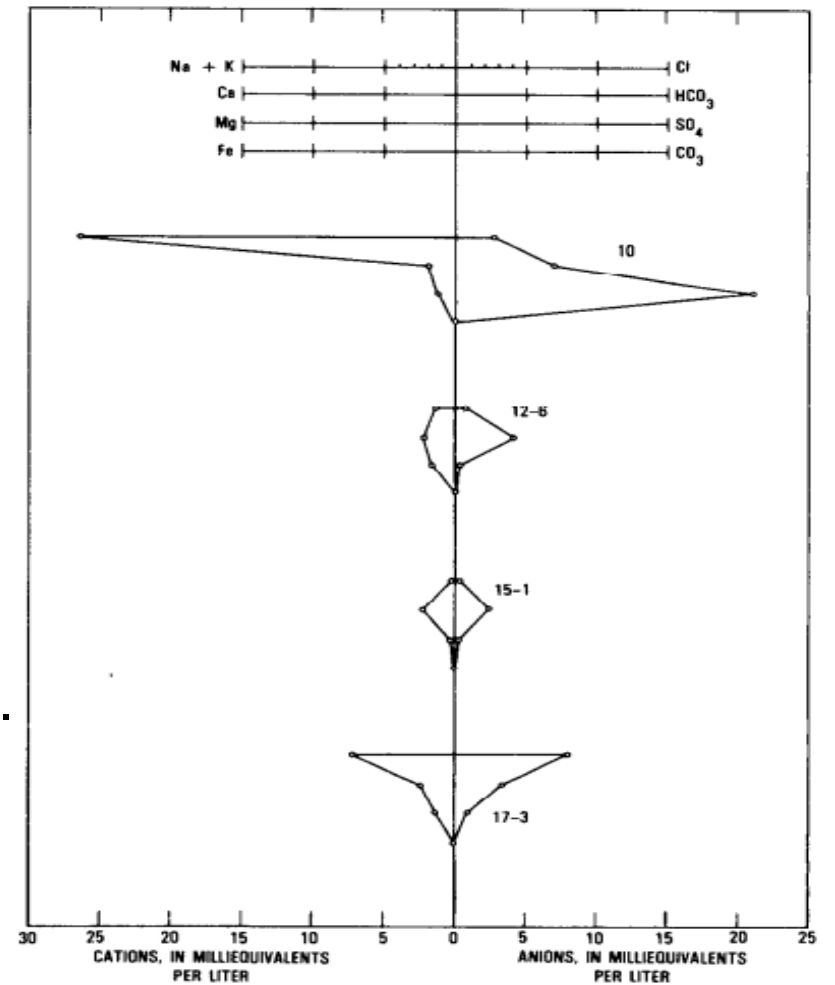
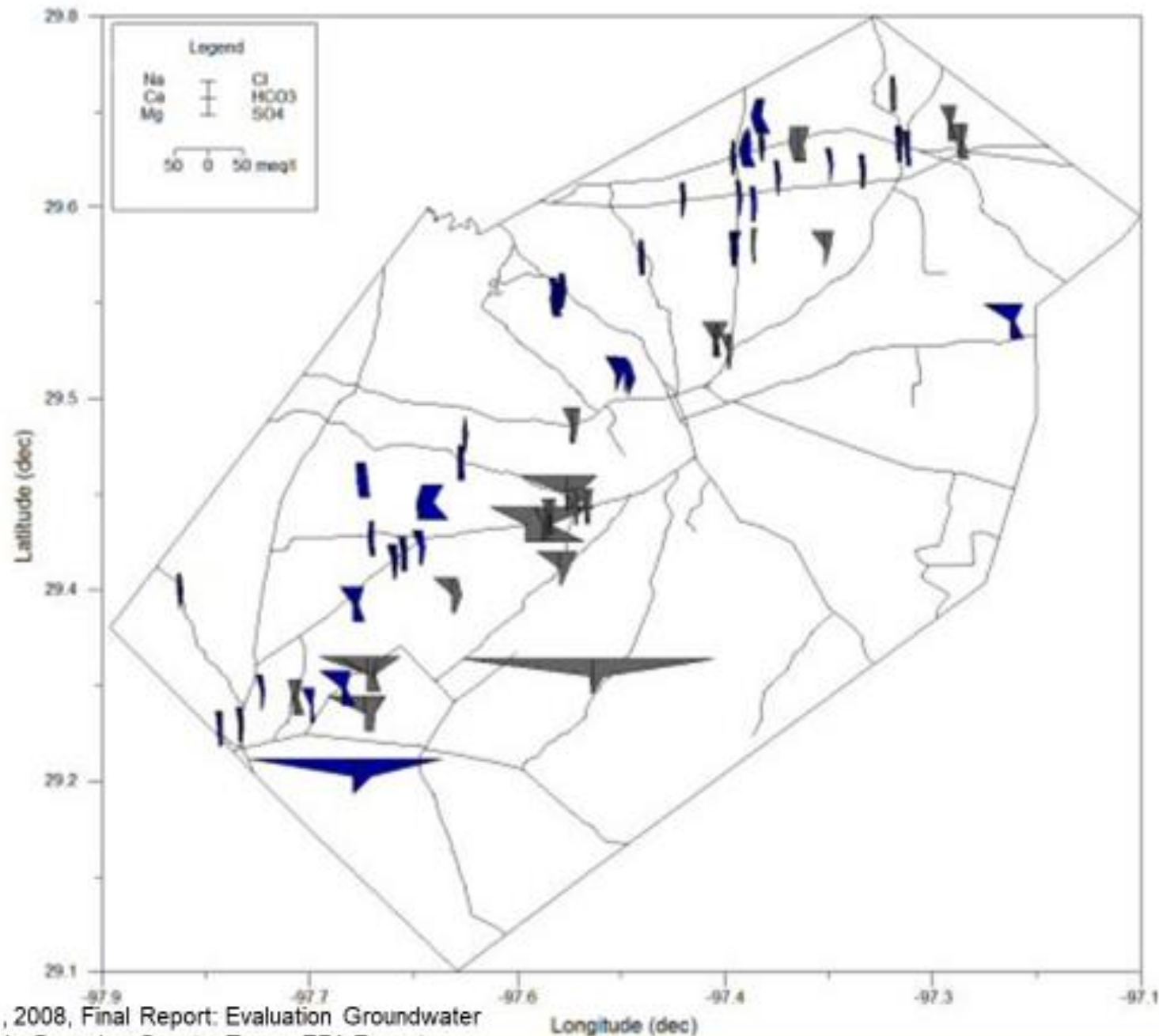


Диаграмма (Stiff, 1951).
По (Нем, 1989).





Пример использования диаграмм Стиффа при картировании.

Многоточечные диаграммы.

**Projection
into the
upper
diamond-
shaped field**

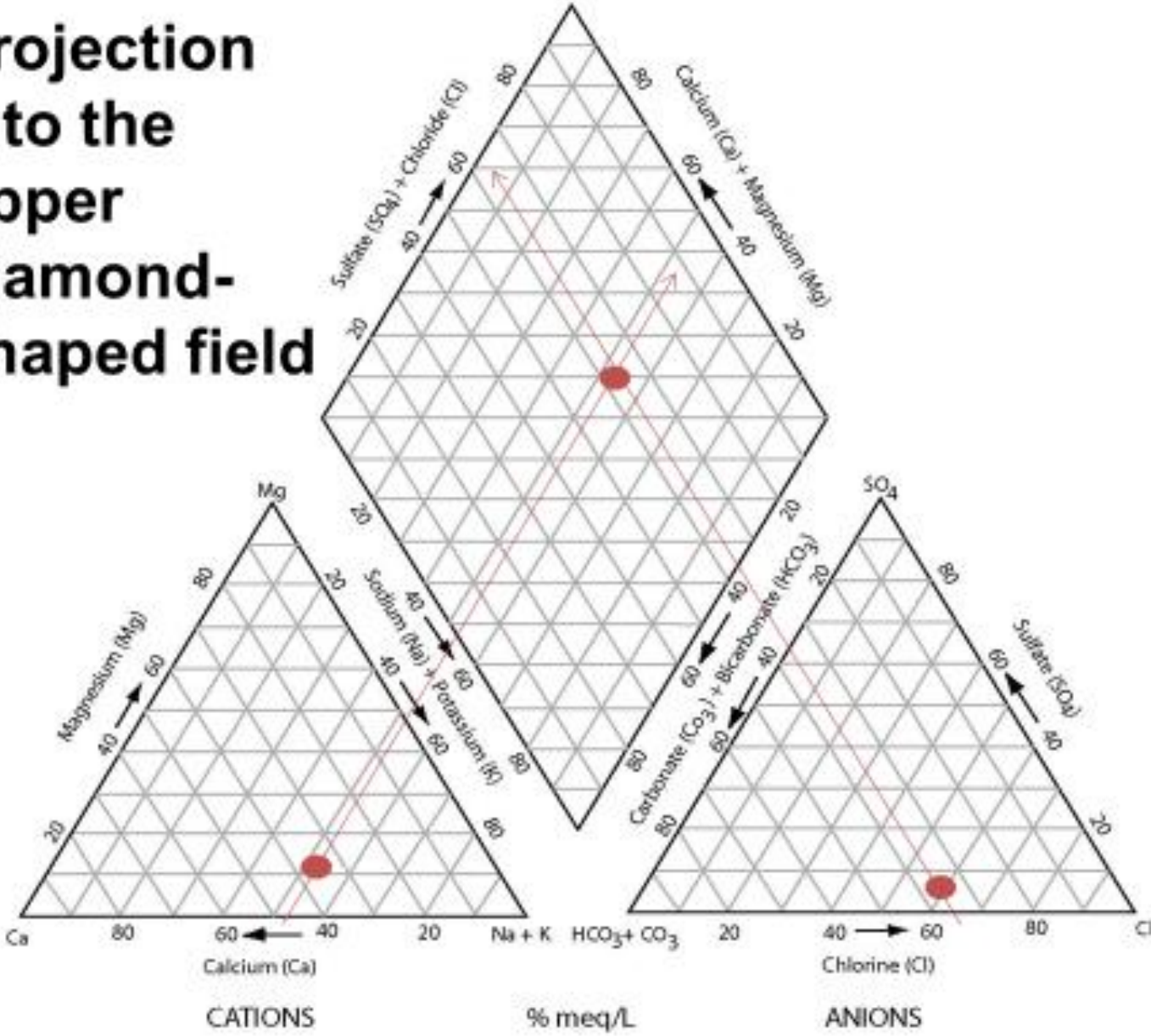
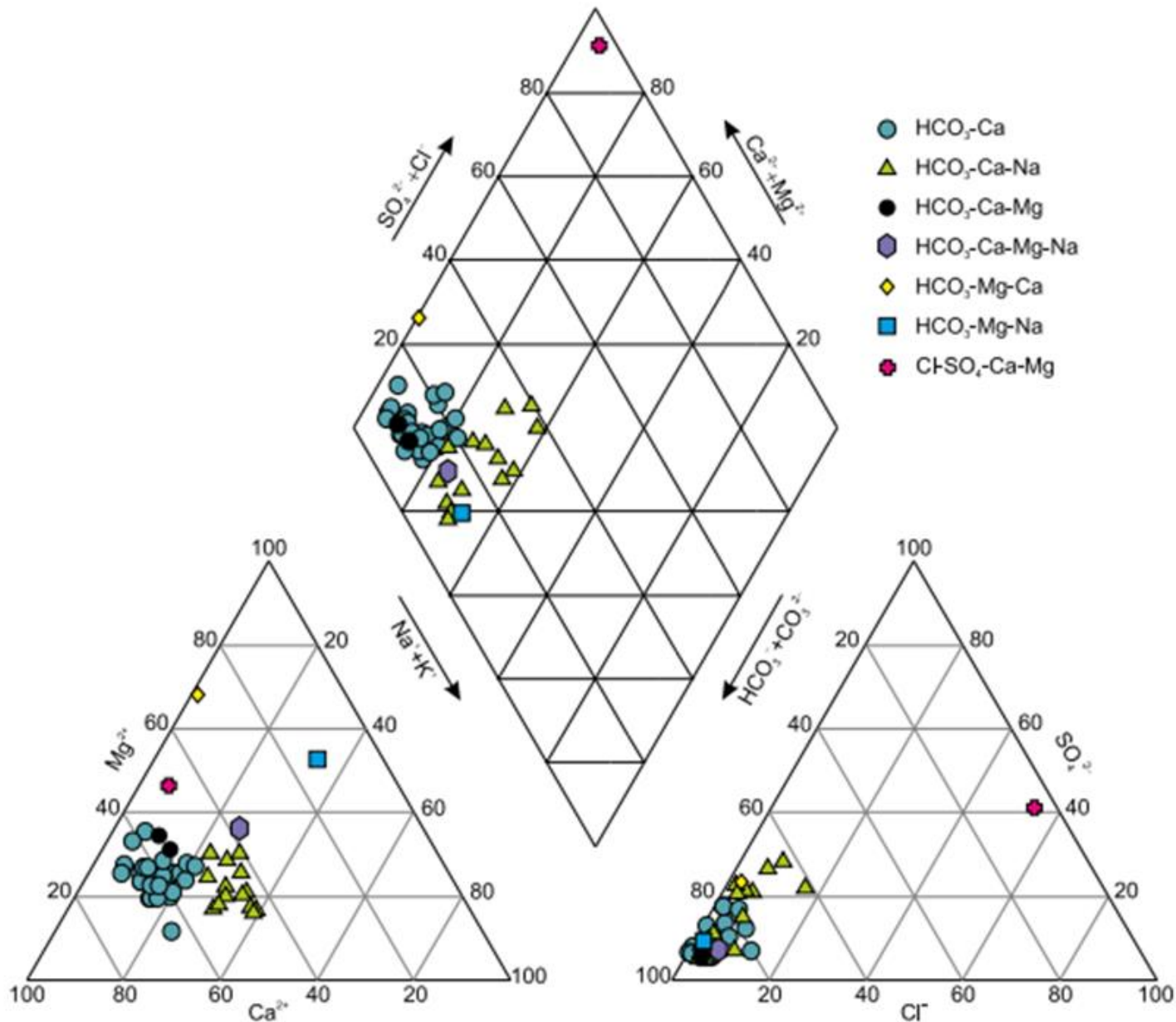


Диаграмма
Пайпера
(1944).
Принцип
построения

Диаграмма Пайпера

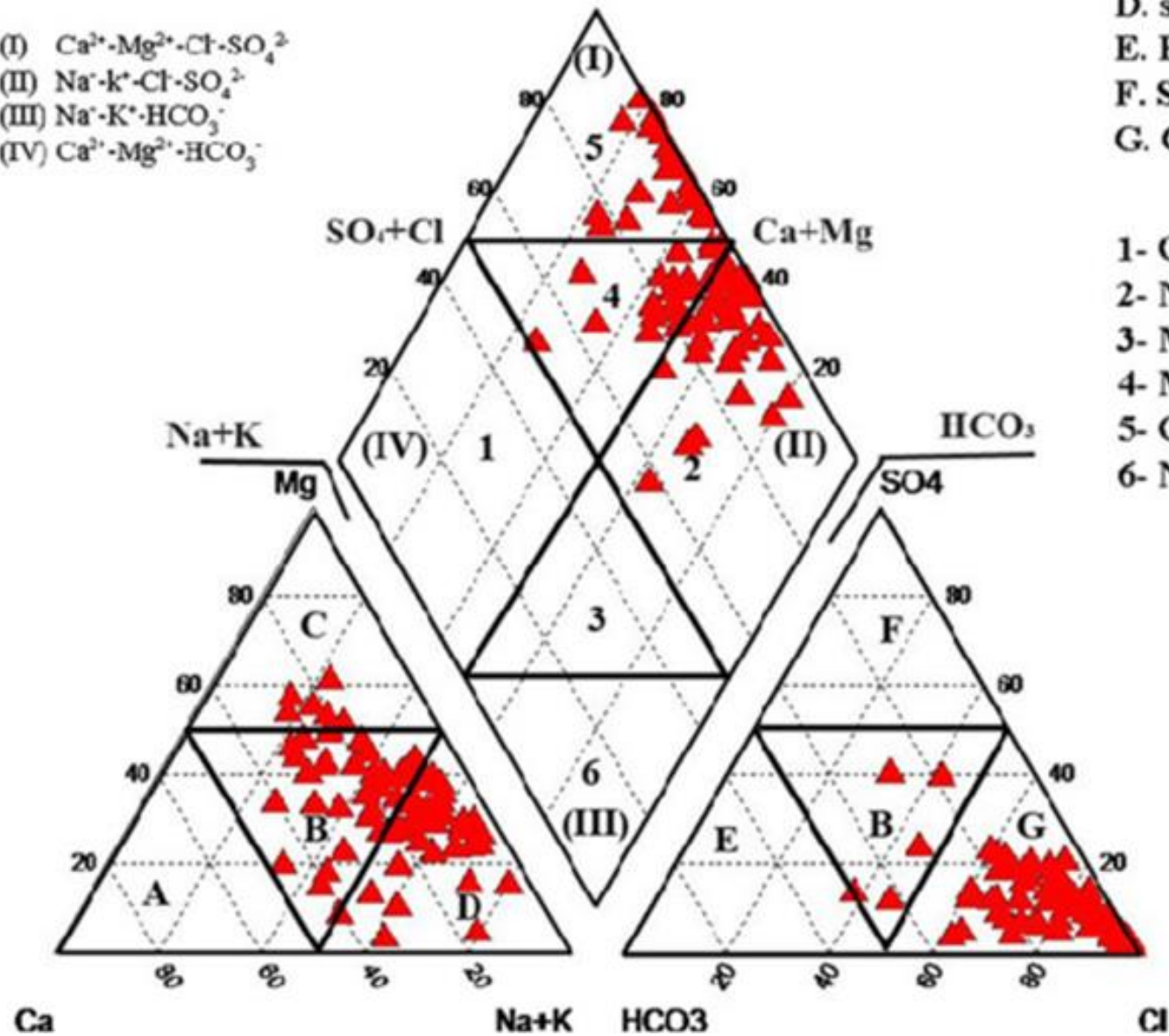


Из работы Д.А.Новикова и др. (2018)

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

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

- (I) $\text{Ca}^{2+}\cdot\text{Mg}^{2+}\cdot\text{Cl}\cdot\text{SO}_4^{2-}$
- (II) $\text{Na}^+\cdot\text{K}^+\cdot\text{Cl}\cdot\text{SO}_4^{2-}$
- (III) $\text{Na}^+\cdot\text{K}^+\cdot\text{HCO}_3^-$
- (IV) $\text{Ca}^{2+}\cdot\text{Mg}^{2+}\cdot\text{HCO}_3^-$



- 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

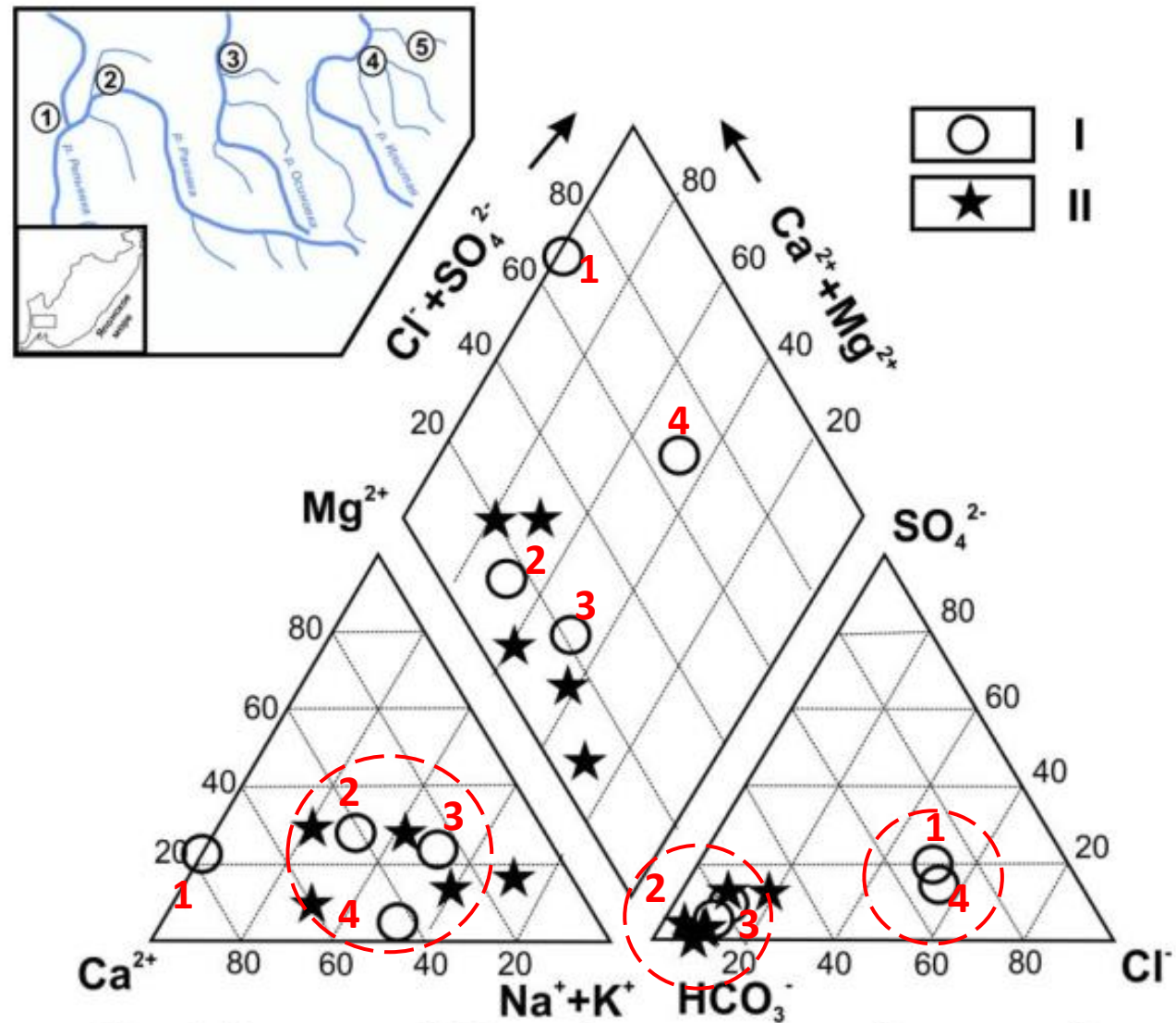


Диаграмма Пайпера

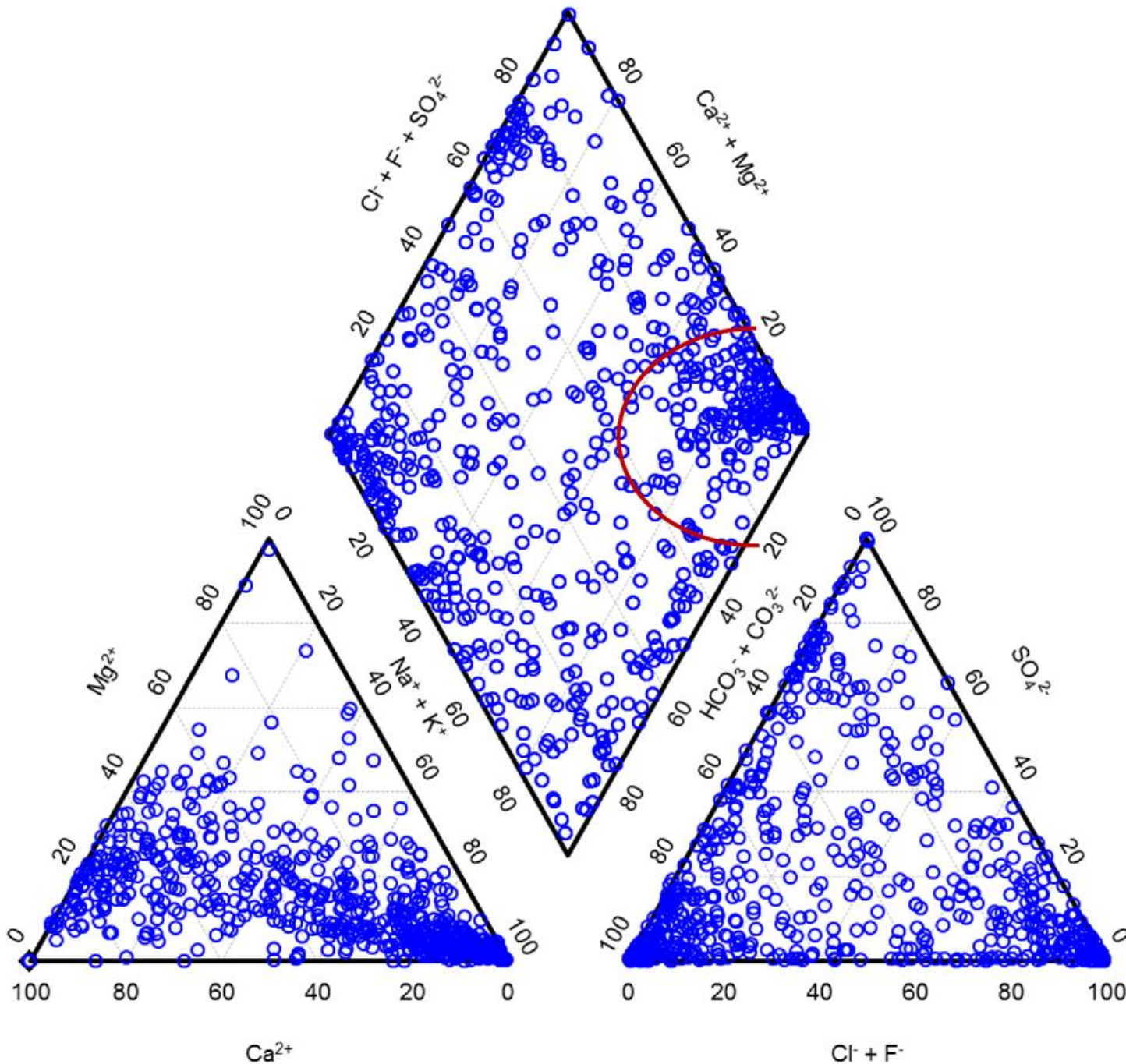
Дефекты
классифицирования
Сколько кластеров?

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

Диаграмма Пайпера (1944)

(Gros, 2013, fig. 2)

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



Как провести кластеризацию?

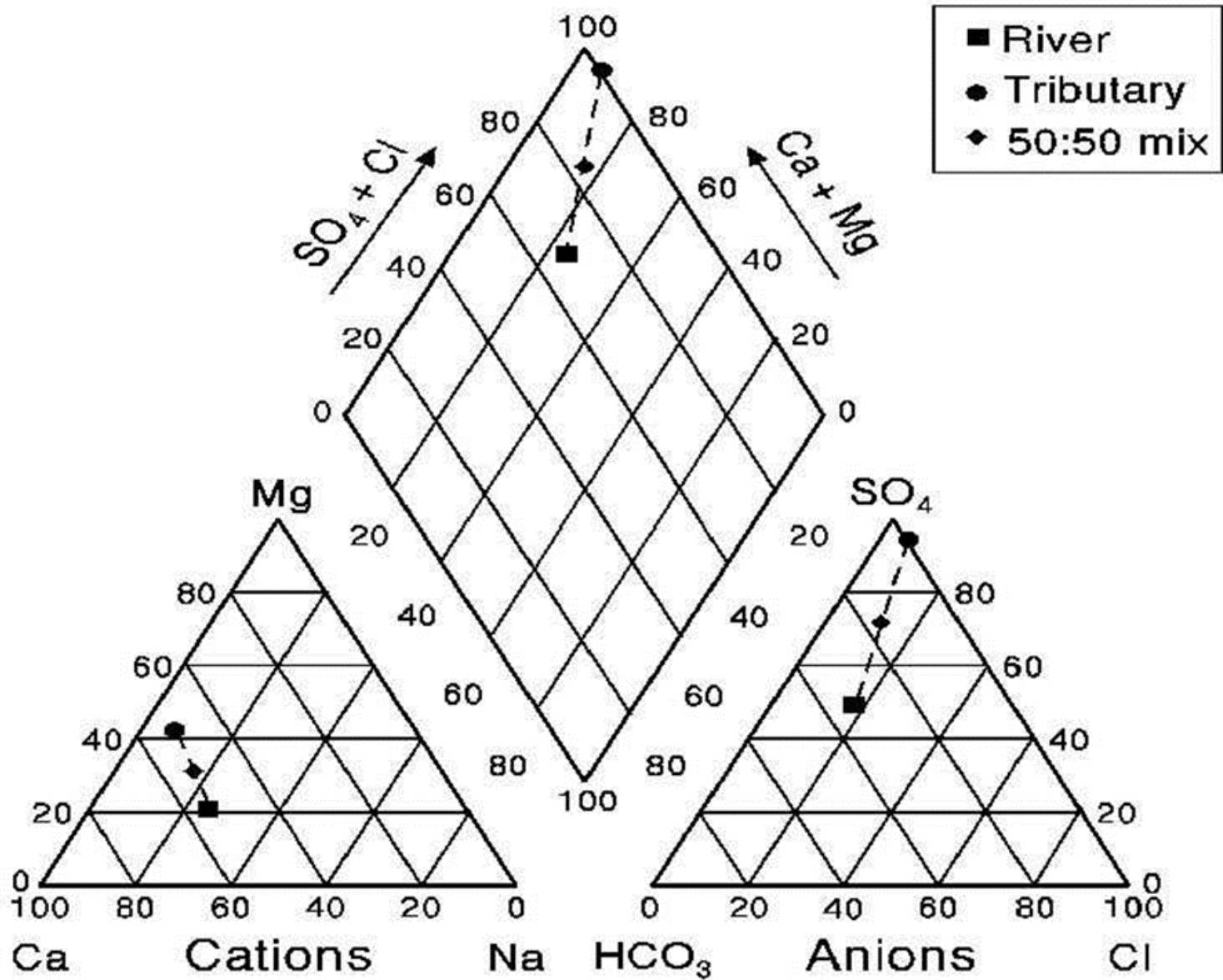
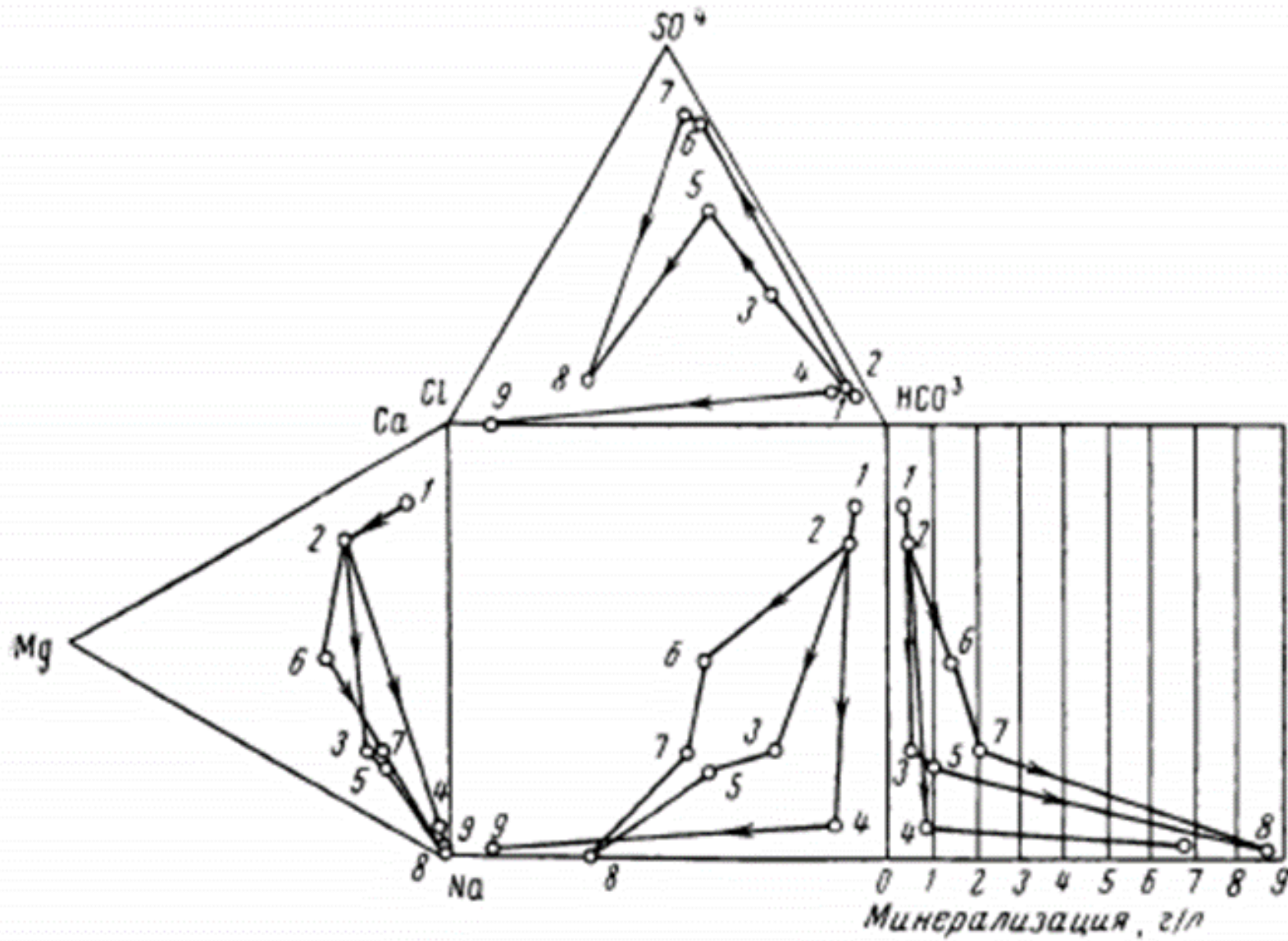


Диаграмма Пайпера (1944)

Линия смешения вод разного
состава на диаграмме Пайпера

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-магниевых-кальциевых к хлоридным (т. 1-2-3-5-8; т. 1-2-6-7-8; т. 1-2-4-9).

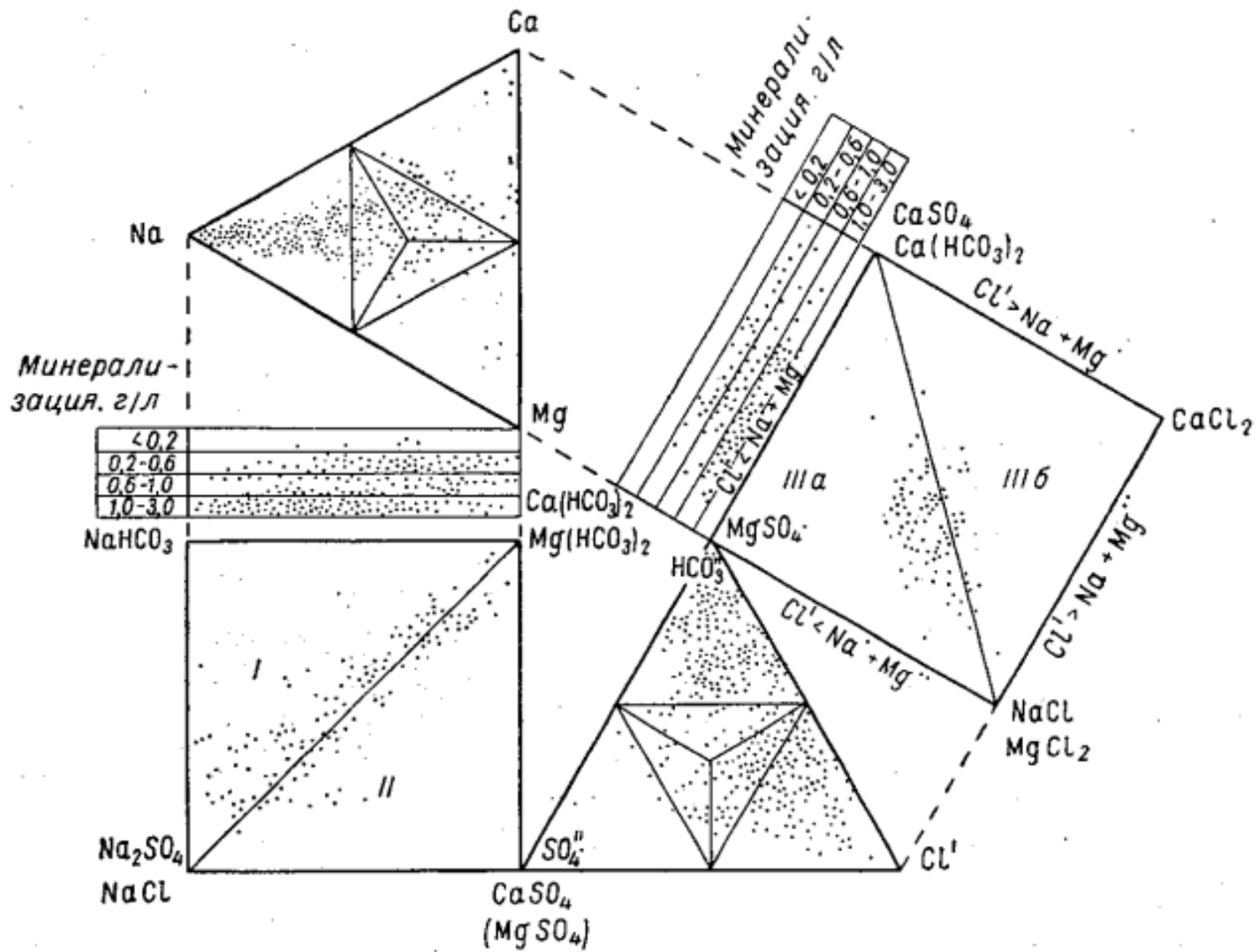
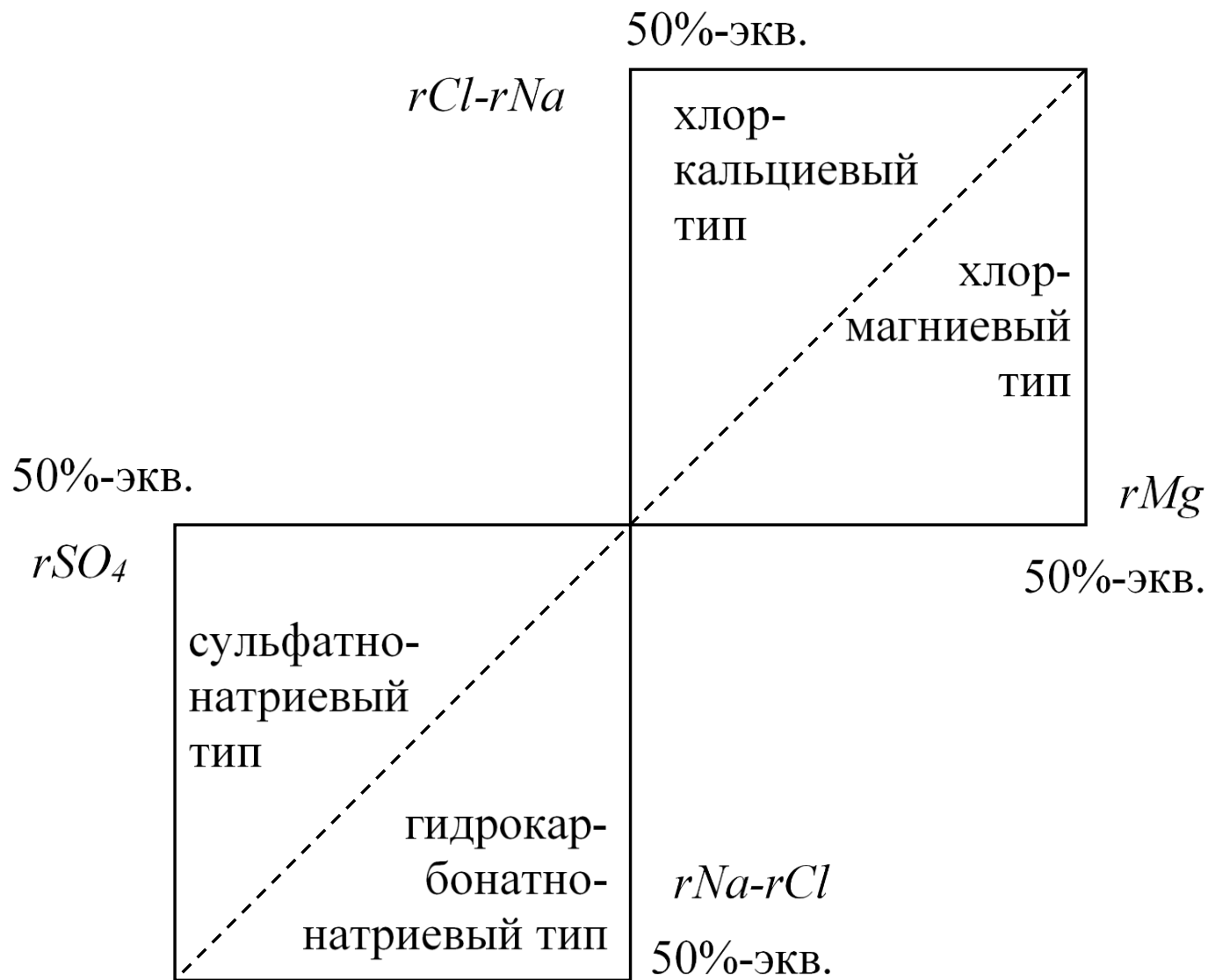


Диаграмма Е.В.Посохова (1965)

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)**

50%-ЭКВ.

$rCl-rNa$

хлор-
кальциевый
ТИП

хлор-
магниевый
ТИП

rMg

50%-ЭКВ.

rSO_4

сульфатно-
натриевый
ТИП

гидрокар-
бонатно-
натриевый тип

$rNa-rCl$

50%-ЭКВ.

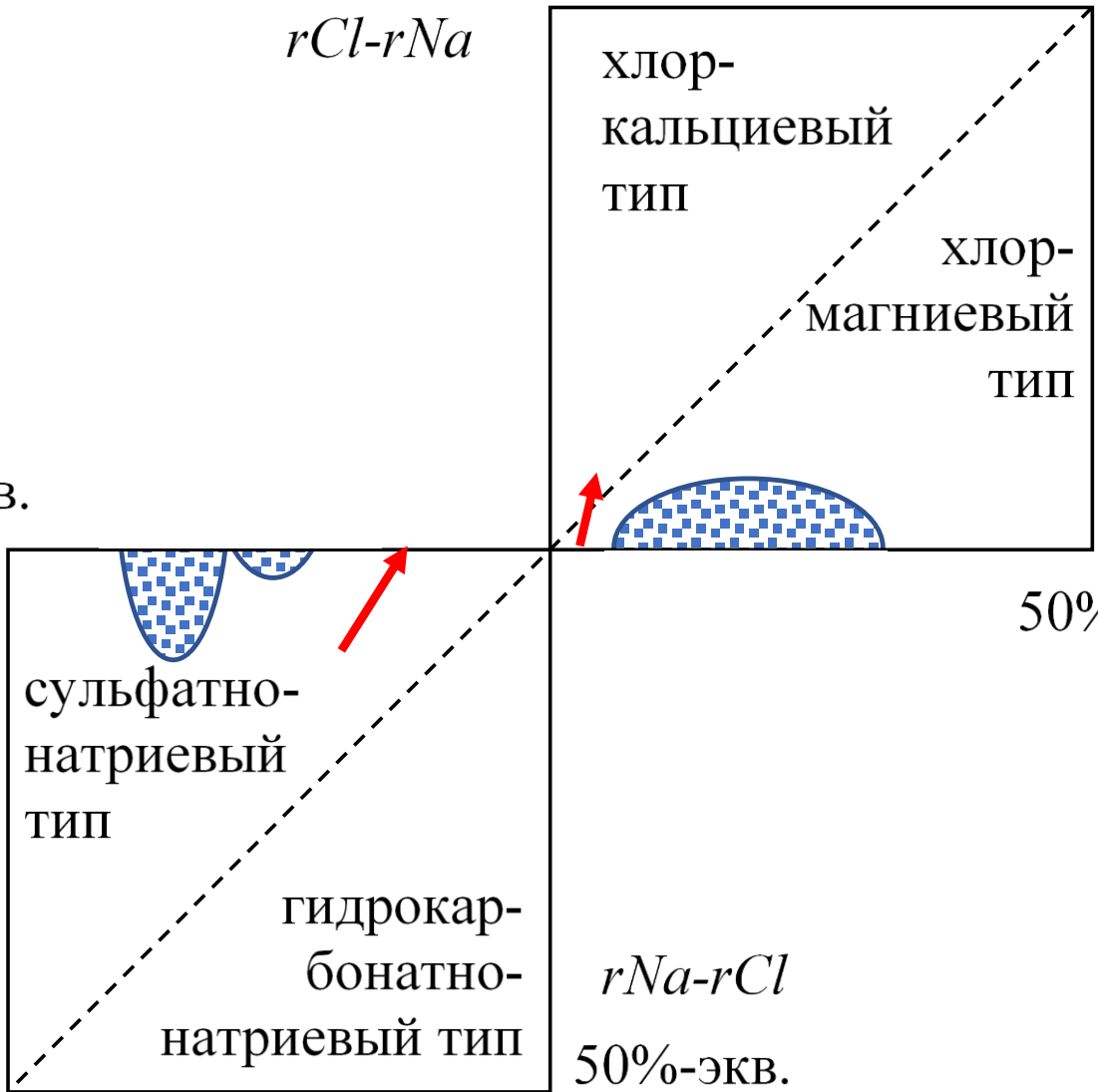


Диаграмма В.А.Сулина (1948)

Из-за особенностей построения:

- 1) на диаграмме не отражается присутствие в воде Ca и $НСО_3$;
- 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+}	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ MgCO_3	MgSO_4	MgCl_2
Ca^{2+}	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ CaCO_3	CaSO_4	CaCl_2

Карбонатный тип:

	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-
Na^+	NaHCO_3	Na_2SO_4	NaCl
Mg^{2+}	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ MgCO_3	MgSO_4	MgCl_2
Ca^{2+}	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ CaCO_3	CaSO_4	CaCl_2

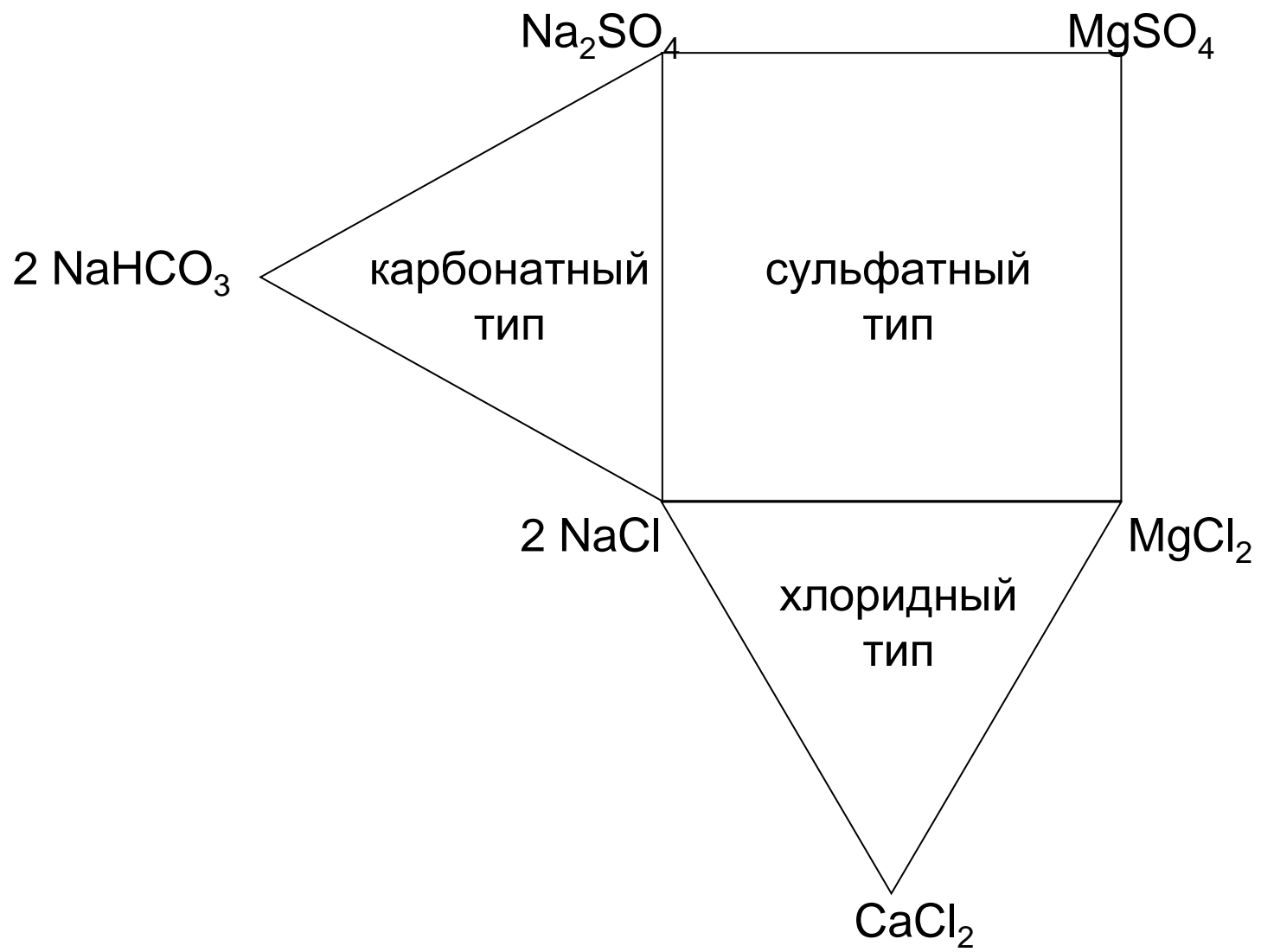
Сульфатный тип:

	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-
Na^+	NaHCO_3	Na_2SO_4	NaCl
Mg^{2+}	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ MgCO_3	MgSO_4	MgCl_2
Ca^{2+}	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ CaCO_3	CaSO_4	CaCl_2

Хлоридный тип:

	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-
Na^+	NaHCO_3	Na_2SO_4	NaCl
Mg^{2+}	$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ MgCO_3	MgSO_4	MgCl_2
Ca^{2+}	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ CaCO_3	CaSO_4	CaCl_2

Для каждого типа
получается 2
независимых
переменных.



Общий вид
объединенной
диаграммы природных
вод М.Г.Валяшко

Решение домашней задачи

Последовательность расчета координат точек на диаграмме Валяшко

1. Пересчитать концентрации всех ионов в эквивалентную форму:

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

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

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

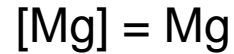
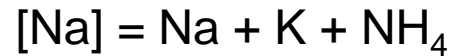
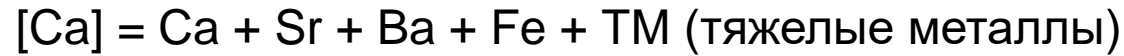
Общее правило: поправка вносится в тот компонент, в котором возможна самая большая аналитическая абсолютная ошибка.

Обычно таким компонентом 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:



4. Определить тип воды

а) Отделить кислые воды ($\text{pH} < 3$)

б) Если $\text{HCO}_3 \geq \text{Ca} + \text{Mg}$ – карбонатный тип

иначе ($\text{HCO}_3 \leq \text{Ca} + \text{Mg}$)

в) Если $\text{Ca} \geq \text{HCO}_3 + \text{SO}_4$ – хлоридный тип

иначе ($\text{Ca} \leq \text{HCO}_3 + \text{SO}_4$)

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

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

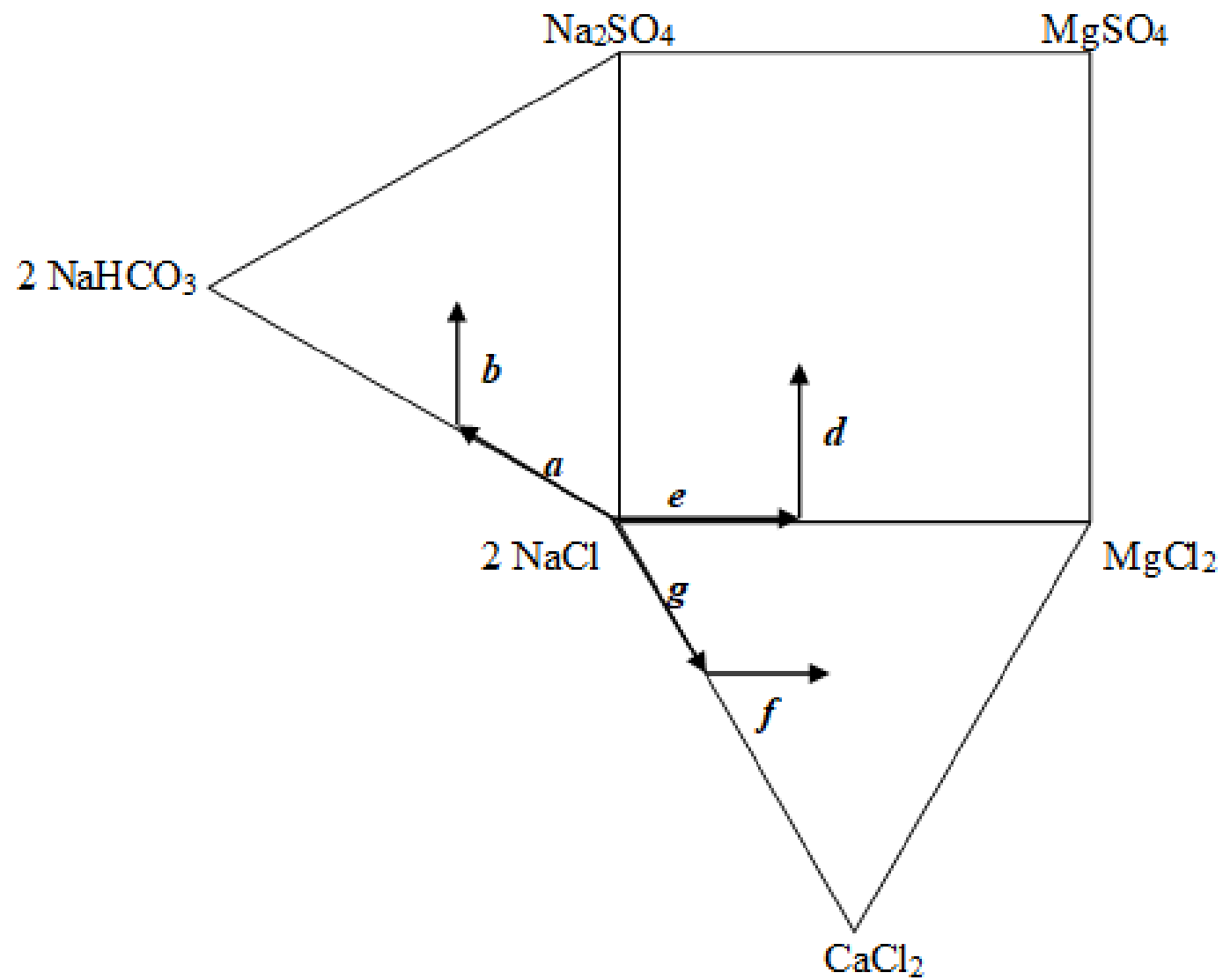
в) Сульфатный тип

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

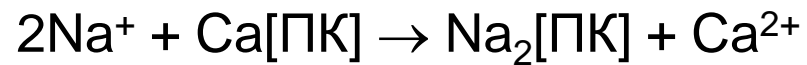
1. Записать уравнение реакции. Определить, какие компоненты состава воды при этом возрастают, какие убывают.
2. За исходную точку взять приведенный в задаче состав воды – упрощенный состав после п.3.
3. Провести мысленный эксперимент – пошаговое протекание реакции и соответствующее изменение состава 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 $\text{HCO}_3^- < \text{Ca}$. 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

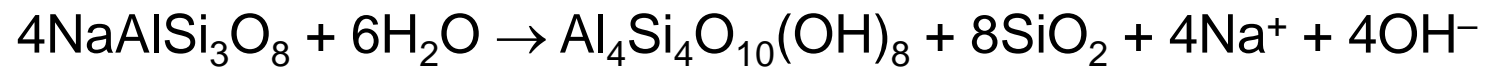
Реакция сульфат-редукции:



Реакция катионного обмена:



Реакция гидролиза полевого шпата:



Реакция доломитизации:



