

УДК 551.465.66

Э. Н. САРДАРОВ

КАРБОНАТНО-КАЛЬЦИЕВОЕ РАВНОВЕСИЕ В
ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ ВУЛКАНИЧЕСКОГО
НАГОРЬЯ АРМЯНСКОЙ ССР

Наличие гидродинамической связи поверхностных и подземных вод в пределах территории Вулканического нагорья Армянской ССР свидетельствует об участии поверхностного стока в формировании подземных вод [7]. Вследствие этого значительный интерес представляет рассмотрение карбонатно-кальцевого равновесия в поверхностных водах региона, которое и предопределяет общий химический состав.

Изучение карбонатного равновесия пресных поверхностных вод начато сравнительно недавно. Этому вопросу посвящены работы: Е. А. Пастака [6], Н. М. Страхова [8], П. П. Воронкова [3], О. А. Алекина и Н. П. Моричевой [1, 2], Г. А. Лаумянскиса и Р. Ю. Юрявичюса [5], Т. К. Федоровой [9] и др.

В настоящей работе автором впервые рассматривается карбонатно-кальцевое равновесие поверхностных вод Вулканического нагорья Арм. ССР.

Рассматриваемая территория занимает около трети всей площади республики и представляет собой регион с повсеместным распространением покровов и потоков лав третичного и четвертичного возраста.

Большая часть нагорья расположена на абсолютных отметках более 2000 м, где в силу значительного количества атмосферных осадков, больших уклонов рельефа формируется поверхностный и подземный сток, стекающий по направлению к предгорным его частям.

Реки типично горные. По химическому составу воды преимущественно гидрокарбонатного, реже гидрокарбонатно-сульфатного кальцево-натриевого или магниевого состава с величиной общей минерализации от 44 до 490 мг/л.

На основании фоновых материалов и личных сборов автора, по методике О. А. Алекина и Н. П. Моричевой [2] проведено исследование карбонатно-кальцевого равновесия вод 10 основных рек нагорья.

Основным условием стабильности карбонатной системы является соответствие содержания Ca^{2+} и CO_3^{2-} с величиной произведения активностей ионов $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = K_0$ (при данных физико-химических условиях и ионной силе раствора), а также равновесие CO_2 , растворенного в воде, с CO_2 , находящимся над раствором. Изменение этих условий предопределяет сдвиг равновесия в ту или иную сторону.

В проведенных расчетах величины произведения растворимости CaCO_3 при заданной температуре и давлении использованы по С. С. Заводному [4], а значение констант в уравнении Дебая-Хеккеля для

водного раствора—по Г. Т. Манюф, Р. Т. Ватес, В. Н. Хамер и С. Ф. Акред.

Следует отметить, что рассмотрение карбонатно-кальциевого равновесия вод рек нагорья представляет интерес не только в вопросе формирования химического состава поверхностных и подземных вод, но и в характеристике агрессивности речных вод по отношению к бетону при гидротехническом строительстве.

В зависимости от приуроченности средней высоты водосбора рек к различным высотным физико-географическим поясам нагорья наблюдается следующая гидрохимическая зональность (табл. 1). Реки со средним значением абсолютных отметок водосборных бассейнов более 2400—2500 м (высокогорные) характеризуются гидрокарбонатно-кальциевым составом с величиной общей минерализации до 100 мг/л. Средняя температура воды варьирует от 5 до 8°C, а значение водородного показателя (рН)—от 6,7 до 7,5. Ионная сила раствора (μ) изменяется от 0,00084 до 0,00144, а произведение активностей ионов (K_0) Ca^{2+} CO_3^{2-} —от $0,0041 \cdot 10^{-9}$ до $0,022 \cdot 10^{-9}$. Степень насыщенности воды карбонатом кальция $\left(\frac{K_0}{K_{t0}}\right)$ варьирует от 0,0009 до 0,004. Рассчитанное содержание свободной углекислоты в воде рек рассматриваемого высотного пояса составляет 9,7—15,3 мг/л, где более 90% ее содержания является агрессивной.

В пределах среднего пояса нагорья (абс. отм. от 2000 до 2400—2500 м) вода рек характеризуется гидрокарбонатно-кальциевым составом с минерализацией до 200 мг/л. Температура воды изменяется от 7 до 10°C, а значение водородного показателя—от 7,4 до 7,7. Ионная сила раствора варьирует от 0,00298 до 0,00314, а произведение активностей ионов Ca и CO_3 —от $0,564 \cdot 10^{-9}$ до $0,595 \cdot 10^{-9}$. Степень насыщенности воды карбонатом кальция составляет 0,116—0,117. Рассчитанное содержание свободной углекислоты в водах рассматриваемой зоны изменяется от 6,0 до 7,7 мг/л, где около 80—90% ее содержания является агрессивной.

В случае нарушения повсеместного распространения лавового покрова и выходов обнажений осадочных пород, что имеет место в пределах водосборных бассейнов рр. Арпа (Ехегнадзор), р. Элегис (Шагин), имеют место аномально повышенные значения общей минерализации вод (до 213 мг/л), величины водородного показателя (до 7,7), ионной силы раствора (до 0,00382) и произведения активностей ионов Ca и CO_3 (до $2,764 \cdot 10^{-9}$). Степень насыщенности воды карбонатом кальция в этом случае достигает 0,315—0,562.

В пределах предгорного пояса нагорья (средние значения высот водосборных бассейнов до 2000 м) воды характеризуются гидрокарбонатно-кальциевым составом с величиной общей минерализации более 200 мг/л. Средние значения температуры воды возрастает до 8—13°C, а водородного показателя—до 7,1—7,5. Ионная сила раствора изменяется от 0,00446 до 0,00894, а произведение активностей ионов Ca и CO_3 —от $1,281 \cdot 10^{-9}$ до $1,319 \cdot 10^{-9}$. Степень насыщенности воды карбонатом кальция составляет 0,257—0,293. Рассчитанное содержание свободной углекис-

Таблица 1

Характеристика карбонатно-кальциевого равновесия в воде рек Вулканического нагорья Армянской ССР
в зависимости от степени их водности

Река — пост	р. Касах — п. Аштарак			р. Арпа — п. Ехегнадзор			р. Ахурян — п. Айкадзор		
	24.08.1958	13.01.1953	Среднее многолет.	26.08.1962	27.04.1959	Среднее многолет.	14.08.1961	11.05.1961	Среднее многолет.
Экстремальные значения расхода, $\text{м}^3/\text{сек}$	1,9	38,0	5,6	4,2	48,2	10,6	10,7	39,5	26,9
Температура воды, $^{\circ}\text{C}$	16,0	5,0	7,1	12,0	6,0	9,3	18,2	11,2	8,0
Водородный показатель, pH	7,9	7,1	7,5	7,9	7,2	7,7	7,4	7,6	7,5
$[\text{HCO}_3^-]$, $\text{мг экв/л} \cdot 10^{-3}$	2,33	0,72	1,58	2,15	0,99	2,04	3,52	2,20	2,43
$[\text{Ca}^{2+}]$, $\text{мг экв/л} \cdot 10^{-3}$	1,23	0,78	1,08	1,75	0,82	1,57	1,82	1,95	1,65
$\mu \cdot 10^{-3}$	4,02	1,49	2,98	4,79	2,20	3,82	5,52	4,00	4,46
$\gamma \cdot \text{HCO}_3^-$	0,930	0,958	0,942	0,924	0,948	0,932	0,918	0,931	0,927
$\gamma \cdot \text{Ca}^{2+} \cdot \gamma \cdot \text{CO}_3^{2-}$	0,748	0,848	0,782	0,729	0,808	0,751	0,710	0,749	0,737
$K_0 \cdot 10^{-9}$	2,993	0,079	0,595	3,399	0,142	2,764	2,067	0,201	1,281
$\frac{K_0}{K_{10}}$	0,673	0,015	0,117	0,721	0,088	0,562	0,478	0,042	0,257
$[\text{CO}_2]$, мг/л Свободная Агрессивная	2,3		7,7	2,1	5,3	9,4	14,6	6,6	13,4
	0,5		7,0	0,5	2,5	7,5	6,0	2,5	10,5

кислоты увеличивается до 13,4—26,6 мг/л, из коих лишь 40—80% является агрессивной. С увеличением содержания в воде свободной двуокиси углерода (фиг. 1) имеет место возрастание содержания ионов Са и HCO_3^- , уменьшение значения водородного показателя, что обуславливает насыщенность воды CaCO_3 .

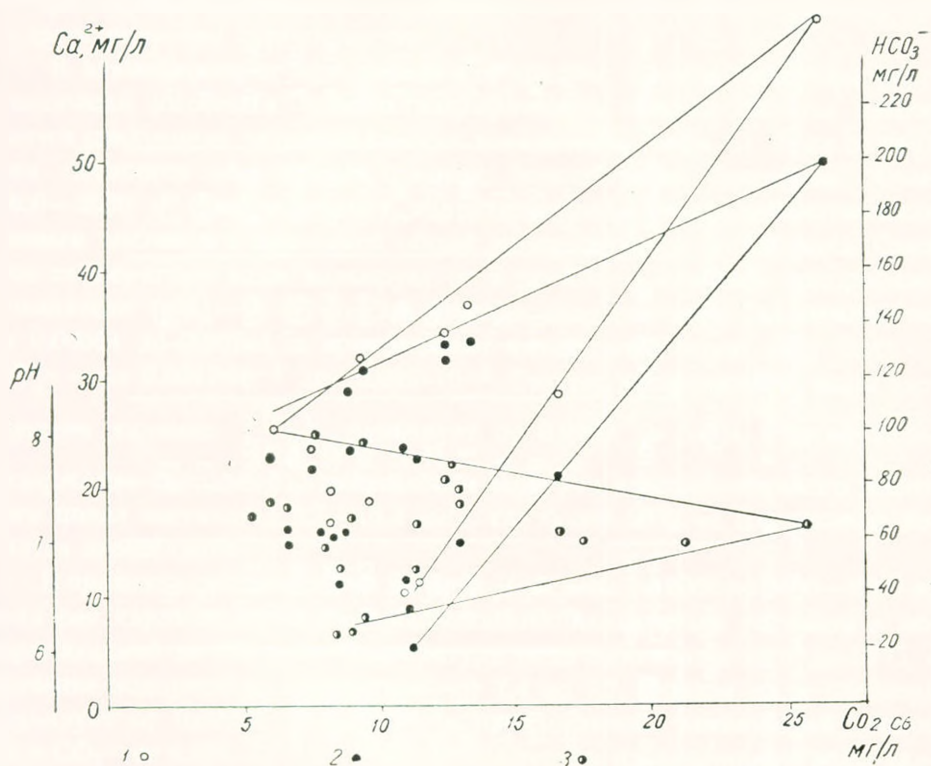
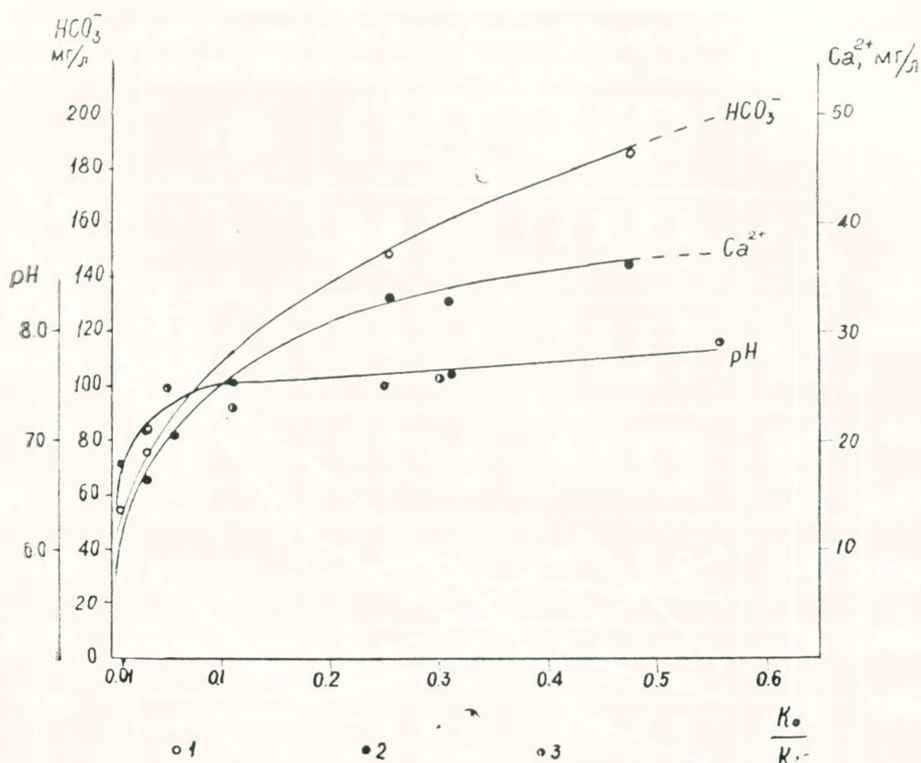


Рис. 1. Изменение содержания ионов Ca^{2+} , HCO_3^- и значения водородного показателя (рН) от степени насыщенности вод свободной углекислотой. 1—содержание ионов HCO_3^- ; 2—содержание ионов Ca^{2+} ; 3—значение рН.

Исследование степени насыщенности вод карбонатом кальция в зависимости от содержания ионов HCO_3^- , Са и значения водородного показателя (фиг. 2) показало, что с увеличением степени насыщенности вод CaCO_3 возрастает содержание ионов HCO_3^- , Са и весьма незначительно значение рН.

В результате уменьшения содержания свободной углекислоты от 17,0 до 8,0 мг/л и увеличения рН от 6,5 до 7,8 насыщенность воды возрастает более чем в 6 раз при том-же ионном составе. В среднем каждой десятой доле степени насыщенности вод карбонатом кальция соответствует содержание HCO_3^- , равное 26,6 мг/л, Ca^{2+} — 5 мг/л и рН-0,2. Следует отметить, что характер этой зависимости не одинаков. Так, резкое увеличение степени насыщенности вод карбонатом кальция (0,01—0,1) соответствует значениям водородного показателя от 6,0 до 7,5 в дальнейшем эта зависимость сглаживается, а кривая рН сильно выполаживается.

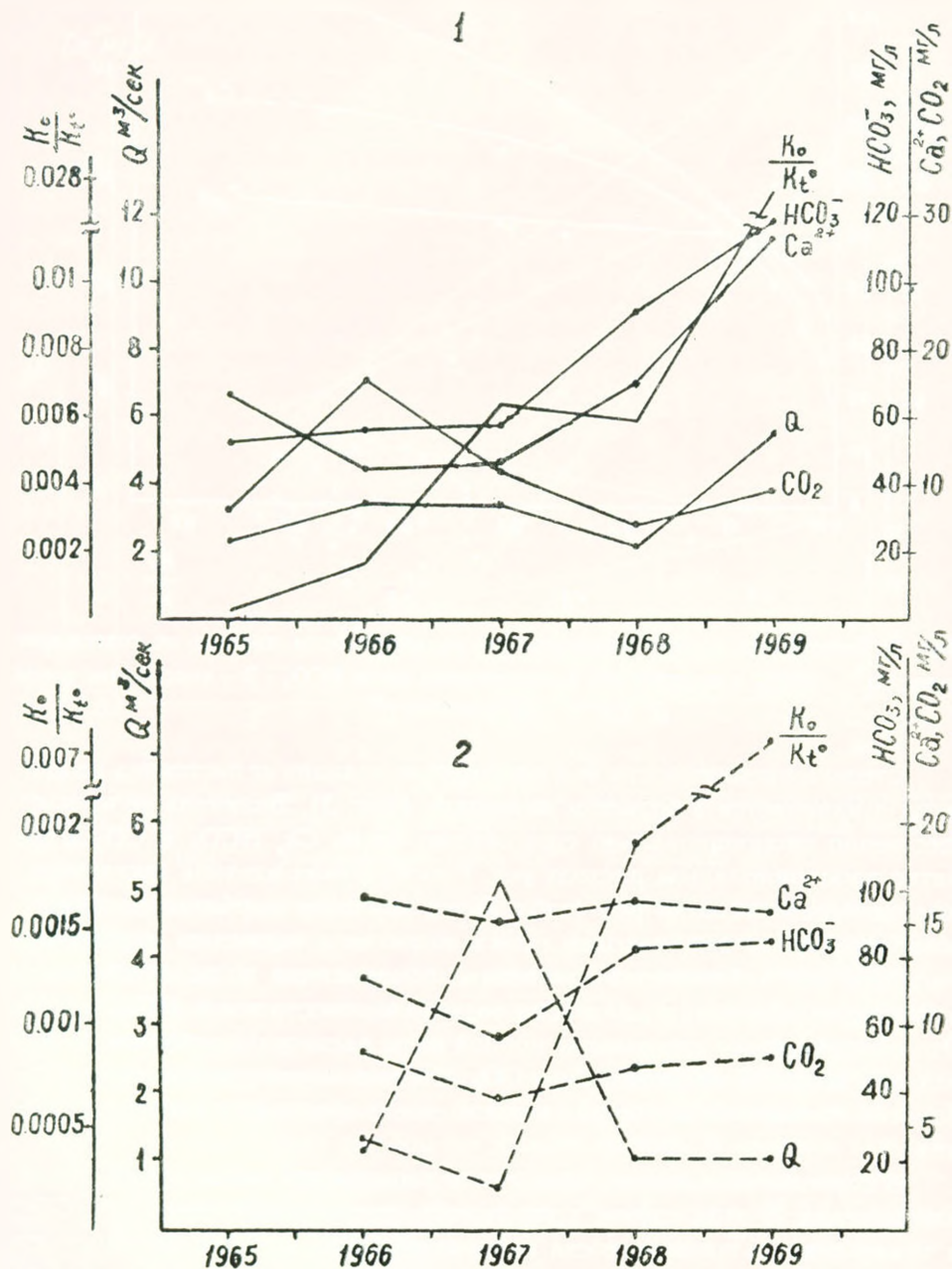


Фиг. 2. Зависимость степени насыщенности вод карбонатом кальция от содержания ионов Ca^{2+} , HCO_3^- и значения pH. 1—содержание ионов HCO_3^- ; 2—содержание ионов Ca^{2+} ; 3—значение pH.

Степень насыщенности вод карбонатом-кальция не постоянна во времени и изменяется в большом интервале (фиг. 3). Величина ее преимущественно пропорциональна содержанию ионов Ca, HCO_3^- и CO_2 и обратно пропорциональна расходу рек. Рассматривая влияние экстремальных значений расходов рек (табл. 2) на характер карбонатно-кальциевого равновесия вод, находим, что в периоды с высокими значениями расходов рек наблюдается понижение температуры воды, водородного показателя, общей минерализации воды (в частности ионов HCO_3^- и Ca). Это обуславливает уменьшение ионной силы раствора и значения произведения активностей ионов Ca и CO_3 . Степень насыщенности воды карбонатом кальция во много раз меньше своего среднееголетнего значения.

В периоды абсолютных минимумов расхода рек наблюдается обратная картина. В этом случае произведение активностей ионов Ca и CO_3 , а также степень насыщенности воды карбонатом кальция приобретают максимальное значение и во много раз превосходит таковые среднееголетние значения. Следовательно, характер водности рек влияет на стабильность карбонатно-кальциевого равновесия и изменяет ее в ту или иную сторону.

Изменение активностей ионов Ca и CO_3 , и степени насыщенности вод карбонатом кальция обуславливается не только годовыми и многолетними колебаниями водности рек. Эти величины весьма различны в пределах одного и того же речного бассейна.

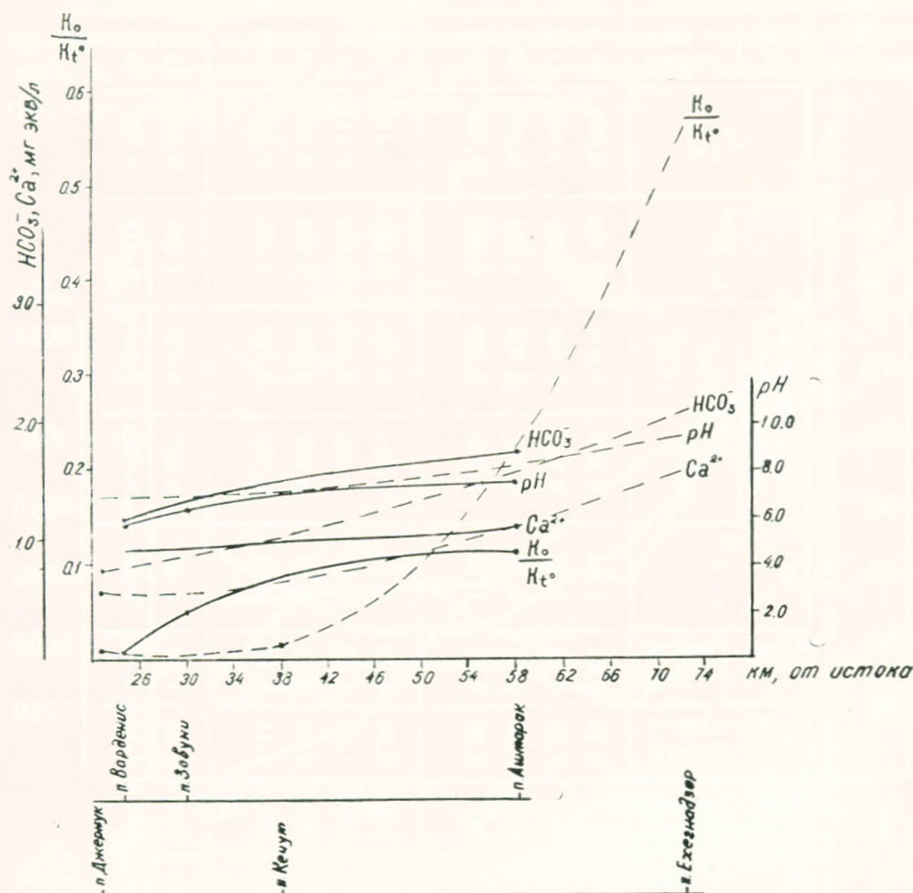


Фиг. 3. Многолетние изменения расхода рек, содержания ионов Ca^{2+} , HCO_3^- и степени насыщенности вод карбонатом кальция. 1—р. Арпа (п. Джермук); 2—р. Касакх (п. Варденис).

Таблица 2

Характеристика карбонатно-кальциевого равновесия поверхностных вод Вулканического нагорья Армянской ССР

Пояс	Река—пост	Количество проб	Температура воды, °C	pH	Индекс воды по О. А. Аленкину	Минерализация мг/л	[HCO ₃] мгэкв/л · 10 ⁻³	[Ca] мгэкв/л · 10 ⁻³	$\lambda \cdot 10^{-3}$	Коэффициент активности ионов		$K_0 \cdot 10^{-9}$	$\frac{K_0}{K_{t0}}$	[CO ₂] мг/л	
										$\gamma_{HCO_3^-}$	$\gamma_{Ca^{2+}}$ $\gamma_{CO_3^{2-}}$			свободная	агрессивная
Высокогорный	Арпа—Джермук	55	6,9	6,7	C _{II} ^{Ca}	81,7	0,75	0,51	1,44	0,958	0,841	0,022	0,004	11,5	10,5
	Варденик—Варденис	114	6,5	6,8	C _{II} ^{Ca}	73,7	0,69	0,44	1,36	0,959	0,845	0,022	0,004	11,0	10,5
	Воротан—Борисовка	52	7,8	7,1	C _{II} ^{Ca}	61,8	0,06	0,21	0,84	0,967	0,875	0,004	0,001	9,7	9,0
	Маргуни—Геховит	36	7,0	7,2	C _{II} ^{Ca}	68,2	0,06	0,24	1,12	0,963	0,859	0,012	0,002	15,3	14,0
Среднегорный	Азат—Зовашен	108	10,0	7,4	C _I ^{Ca}	174,0	1,66	1,16	3,14	0,939	0,778	0,564	0,116	6,0	5,0
	Касах—Ашгарак	110	7,1	7,5	C _{II} ^{Ca}	111,2	1,58	1,08	2,98	0,942	0,782	0,595	0,117	7,7	7,0
	Арпа—Ехегнадзор	102	9,3	7,7	C _{II} ^{Ca}	200,0	2,04	1,57	3,82	0,932	0,754	2,764	0,562	9,4	7,5
	Элегис—Шатин	96	9,6	7,6	C _{II} ^{Ca}	212,9	2,11	1,63	3,81	0,932	0,753	1,525	0,315	12,3	9,0
Предгорный	Ахурия—Айкадзор	114	8,0	7,5	C _{II} ^{Ca}	239,7	2,43	1,65	4,46	0,927	0,737	1,281	0,257	13,4	10,5
	Севджур—Зевва	92	13,0	7,1	C _{II} ^{Ca}	487,4	4,13	2,49	8,94	0,898	0,649	1,319	0,293	26,6	12,5



Фиг. 4. Изменение компонентов карбонатно-кальциевого равновесия и степени насыщенности вод карбонатом кальция по длине рек Касах и Арпа. 1—р. Касах; 2—р. Арпа.

Исследование изменения карбонатно-кальциевого равновесия в различных гидрологических створах по длине рр. Касах и Арпа (фиг. 4) показало, что по мере течения воды от областей формирования к устью происходит увеличение содержания ионов Ca , HCO_3 , водородного показателя, а следовательно, произведения активностей ионов Ca , CO_3 и степени насыщенности воды карбонатом кальция.

Среднее значение приращения величины степени насыщенности вод карбонатом кальция на 1 км длины р. Касах составляет 0,002, а р. Арпы—0,008. Характер изменения степени насыщенности вод карбонатом кальция не одинаков по длине рек. Если в пределах речного бассейна р. Касах степень насыщенности вод CaCO_3 равномерно возрастает в направлении от истоков к устью реки, то сравнительно сложная зависимость имеет место для р. Арпа. Здесь на протяжении 50 км от истоков среднее значение приращения величины степени насыщенности вод карбонатом кальция составляет 0,002, далее до устья реки оно возрастает до 0,025.

Это столь резкое повышение степени насыщенности вод карбонатом кальция объясняется наличием в водосборном бассейне обнажений осадочных пород. Вместе с тем следует отметить что сравнительно малая водность, небольшая глубина и повышенная температура вод рек Вулканического нагорья Арм. ССР благоприятствуют бурному развитию растительности и поглощению двуокиси углерода, что обуславливает перенасыщенность вод CaCO_3 .

Из всего вышесказанного следует:

1. Воды рек Вулканического нагорья Арм. ССР во все сезоны года и на всем своем протяжении не насыщены CaCO_3 , что хорошо согласуется с присутствием в воде агрессивной CO_2 .

2. Степень насыщенности вод CaCO_3 не постоянна и зависит как от фаз водности рек, так и отдаления от истоков.

3. Не насыщенные карбонатом кальция поверхностные воды являются агрессивными по отношению к бетону, что следует учитывать при проведении гидротехнических работ.

Институт геологических наук
Академии наук Армянской ССР

Поступила 18.IX.1973.

Է. Ի. ՍՈՐԵԱՐՈՎ

ԿԱՐԲՈՆԱՏ-ԿԱԼՑԻՈՒՄԱՅԻՆ ՀԱՎԱՍԱՐԱԿՇՈՒԹՅՈՒՆԸ ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՈՒ ՀՐԱՔԱՍՅԻՆ ԼՈՒՆՈՇՆԱՐՁԻ ՄԱԿԵՐԵՍՍՅՈՒՆ ԶՐԵՐՈՒՄ

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Մակերեսային ջրերը մասնակցում են Հայկական ՍՍՀ Հրաբխային լեռնաշխարհի ստորերկրյա ջրերի ռեսուրսների և քիմիական կազմի գոյացման մեջ: Այդ իսկ պատճառով նրանց քիմիական կազմի և ճավասարակշիռ սիտատիմների ուսումնասիրումն իրենից զգալի հետաքրքրություն է ներկայացնում: Մակերեսային ջրերի հիդրո-կարբոնատային ճավասարակշռության անալիզը ցույց է տալիս, որ տարվա բոլոր եղանակներին և իրենց ողջ երկայնքով գետերի ջրերը հազեցած են կալցիումի կարբոնատով: CaCO_3 -ով ջրերի հագեցվածության աստիճանը կախված է բարձրության գոտայնությունից, գետերի ջրառատությունից, ակունքից ունեցած հեռավորությունից և այլն:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Алевкин О. А., Моричева Н. П. Карбонатно-кальциевое равновесие р. Волги. ГХМ, т. 24, 1957.
2. Алевкин О. А., Моричева Н. П. Расчет характеристик карбонатного равновесия. Современные методы анализа природных вод. Изд. АН СССР, 1962.
3. Воронов П. П. Некоторые особенности формирования ионного состава воды водохранилищ в зоне избыточного увлажнения. Тр. ГГН, вып. 33 (87), 1951.
4. Заводнов С. С. Произведение растворимости CaCO_3 от 0 до 70°C. Ж. В. Х. О. им Д. И. Менделеева, т. 9, № 4, 1964.

5. Лаумянскас Г. А., Юрвичюс Р. Ю. Карбонатно-кальциевое равновесие в воде залива Куришо-Марес. Тр. АН Лит. ССР, сер. Б. № 4, 1962.
6. Пастак Е. А. Щелочность воды р. Волги. Тр. ГГИ, вып. 3, 1936.
7. Сардаров Э. И. К вопросу о взаимосвязи подземных вод с поверхностным стоком. Известия АН АрмССР, Науки о Земле, № 1—2, 1968.
8. Страхов Н. М. О карбонатном режиме рек. Сов. геол., № 18, 1947.
9. Федорова Т. К. Исследование карбонатно-кальциевого равновесия в дождевых и поверхностных водах некоторых районов Средней Азии и Казахстана. Проблемы освоения пустынь, № 1, 1968.