

С. М. РОМАНОВА

Бессточные водоемы Казахстана

Том 1. Гидрохимический режим

Республика Казахстан

Алматы, 2008

3.2.3 Солеобразование при полигидратном охлаждении воды озера

Изучение формирования химического состава льда, физико-химических процессов, протекающих при его замерзании и оттаивании, является важным вопросом гидрохимии [196-199]. Химический состав льда формируется в результате воздействия кристаллизации на исходный состав воды с последующим перераспределением ионов в объеме льда. Переход воды в твердую фазу и обратно приводит к нарушению солевых равновесий, в результате которых наблюдаются существенные изменения химического состава льда и подледной воды [200-203].

Процессы кристаллизации солей при замораживании воды и рапы озер Казахстана (оз. Жынгылды, Алаколь, Сасыкколь) изучены Б.А. Беремжановым [81], К.К. Токсейтовым [204], Н.Е. Снегиревой [164]. Основываясь на материалах по исследованию солеобразования при полигидратном охлаждении искусственных растворов, а также концентрированию соляных, в том числе морских растворов, путем естественного вымораживания [205], вышеуказанными авторами выявлен ряд интересных закономерностей. Так, в опытах с рапой сульфатно – натриевого состава Прибалкашского озера Жынгылды различной концентрации (сумма солей от 8,8 до 15%) при насыщении ее путем охлаждения (от +15 °C) в твердую фазу выделяется мирабилит ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) и только, начиная с – 5 °C примешивается лед. Выход мирабилита на одну тонну рапы составляет в среднем 167 кг.

Исследования процессов карбонатообразования воды оз. Балкаш при охлаждении ранее не проводились. В лабораторных условиях проведены работы по охлаждению воды оз. Балкаш с целью выяснения и количественной оценки процесса карбонатообразования (таблица 3.3, [192]).

По классификации О.А. Алекина лед и подледная вода ЗБ имеют одинаковый класс (сульфатный) и тип (второй), но разные группы (соответственно, магниевую и натриевую). Минерализация подледной воды в 3,2 раза больше, чем льда. Вода льда имеет слабощелочную реакцию ($\text{pH}=8,05-8,10$), а подледная вода – щелочную ($\text{pH}=8,90-9,20$). При повторном замораживании во льду уменьшается концентрация ионов Ca^{2+} и HCO_3^- , а содержание других ионов увеличивается, т.е. процесс карбонатообразования очень чувствителен к изменениям температуры.

При постепенном ледообразовании наблюдается избирательное вовлечение отдельных ионов в лед [206-210]. Этот процесс происходит в результате смешения межфазовых и внутрифазовых равновесий как в подледной воде при формировании льда, так и при замораживании межкристаллических растворов [211-213]. Скорость перехода ионов в лед характеризуется коэффициентами вовлечения (КВ), которые определяются как отношение средней концентрации того или иного вещества во льду (Сл) к концентрации его в ледообразующей воде (Св): $\text{KV}=\text{Сл}/\text{Св}$. Значения KV для воды оз. Балкаш представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.3 - Химический состав льда и подледной воды оз. Балкаш

Место отбора проб	рН	Ионный состав, $\frac{1}{Z}(C)$ ммоль/л							Сумма ионов, мг/л	Тип воды по Алекину
		Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻		
I замораживание (опыт I)										
ЗБ л	8,10	1,00	4,80	7,38	2,68	-	6,64	3,86	882	S _{II} ^{Mg}
ЗБ пв	9,05	2,56	12,74	28,23	6,24	1,52	20,55	15,22	2865	S _{II} ^{Na}
ВБ л	9,10	0,68	14,44	25,75	4,70	2,60	19,86	17,71	2740	S _{II} ^{Na}
ВБ пв	9,20	1,24	37,00	95,71	12,32	6,76	61,14	53,73	8663	S _{II} ^{Na}
II замораживание (опыт II)										
ЗБ л	8,05	0,98	6,00	6,59	2,48	-	6,85	4,24	888	S _{II} ^{Na}
ЗБ пв	8,90	2,30	12,84	29,01	5,52	1,38	20,79	16,46	3192	S _{II} ^{Na}
ВБ л	9,05	0,56	17,24	26,77	3,24	2,36	20,28	18,69	2796	S _{II} ^{Na}
ВБ пв	9,20	0,84	37,16	96,61	11,16	6,16	61,75	55,54	8685	S _{II} ^{Na}
Примечание: л – лед; пв – подледная вода.										

Как видно, в большей степени вовлекаются в лед карбонаты и гидрокарбонаты из анионов, кальций и магний ионы из катионов, в меньшей – ионы легкорастворимых солей. Расчет показателей сравнения и индексов фигуративных точек состава воды и льда для нанесения на химическую диаграмму Н.С. Курнакова (таблица 3.5) доказывает, что в системе лед – подледная вода идут процессы метаморфизации с участием Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻ ионов (фигуративные точки льда и подледной воды находятся в разных полях химической диаграммы Н.С. Курнакова).

Таблица 3.4 - Коэффициент вовлечения ионов в лед воды оз. Балкаш

Районы озера	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
Опыт I							
ЗБ	0,39	0,38	0,26	0,43	Нет	0,32	0,25
ВБ	0,55	0,39	0,27	0,38	0,38	0,32	0,31
Опыт II							
ЗБ	0,43	0,47	0,23	0,45	Нет	0,33	0,26
ВБ	0,67	0,46	0,28	0,29	0,38	0,33	0,34

Для оз. Балкаш период ледостава составляет около 4 месяцев, поэтому представляет интерес проследить за процессами карбонатообразования при охлаждении воды. В зимний период, когда между кристалликами льда создаются вакуоли, сильно пересыщенной воды, карбонаты количественно

переходят в лед, тем самым являются расходной частью солевого баланса. В безледоставный период, образующийся осадок осаждается и накапливается на дне водоема.

Таблица 3.5 - Показатели сравнения химического состава льда, и подледной воды оз. Балкаш и индексы химической диаграммы

Объект	Показатели сравнения				Индексы химической диаграммы	Поле диаграммы	
	$\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$	$\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$	Na^+/Cl^-			
Опыт I							
ЗБ лед	0,15	1,72	4,80	1,91	63	30	а
ЗБ подледная вода	0,12	1,35	4,98	1,85	57	21	т
ВБ лед	0,03	1,19	21,23	1,54	54	21	а
ВБ подледная вода	0,02	1,14	29,84	1,78	53	17	т
Опыт II							
ЗБ лед	0,14	1,61	6,02	1,55	62	41	а
ЗБ подледная вода	0,11	1,26	5,60	1,76	56	22	т
ВБ лед	0,03	1,08	30,78	1,43	52	31	а
ВБ подледная вода	0,01	1,11	44,24	1,74	53	18	т
Примечание: а - астраханитовое поле ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$); т – тенардитовое поле (Na_2SO_4).							

Для опытов нами была взята вода ВБ и ЗБ (пробы воды отобраны в 1987 г.) и из каждого района (пробы отобраны в 1988 г.). Вода подвергалась полному замораживанию в морозильной камере при температурах от 0-5 °C в течение 15 суток. После оттаивания твердая фаза отделялась от жидкой и каждая фаза подвергалась химическому анализу.

В результате проведенных опытов установлено, что за счет вымораживания выпадает около 0,5 млн.т. карбонатов кальция из воды ЗБ и карбонатов кальция и магния из воды ВБ. Карбонатообразование в I и VI районах обусловлено не только температурным фактором, но и смешением речной воды с озерной, в IV и V районах – влиянием антропогенного фактора. Кроме того, за счет охлаждения из воды озера выпадает больше карбонатов, чем при испарении.

Хотя охлаждение и испарение воды играют незначительную роль в образовании и осаждении карбонатов, тем не менее при составлении солевого баланса озера необходимо учитывать количество выпавших карбонатов в период ледостава. Вода из льда оз. Балкаш содержит минеральные соли (0,44-3,45 г/л), органические и биогенные вещества, металлы в концентрациях, как правило, меньших, чем в воде.

