

В.С. САМАРИНА

ГИДРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРОБОВАНИЕ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ЛЕНИНГРАДСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

1 9 5 8

ЛЕНИНГРАДСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ имени А. А. ЖДАНОВА

В. С. САМАРИНА

ГИДРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРОБОВАНИЕ ПОДЗЕМНЫХ ВОД



ИЗДАТЕЛЬСТВО
ЛЕНИНГРАДСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
1958

*Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Ленинградского университета*

В руководстве содержится описание солевого, бактериального и газового состава подземных вод, методика отбора проб воды, газа и пород для различных видов анализа. Излагаются методы полного химического анализа воды, причем для удобства пользования книгой в текст ее включены теоретические сведения, объясняющие сущность изложенных методов. Заключительные разделы книги посвящены способам обработки данных различных анализов и составлению гидрохимических карт.

Книга предназначена для студентов геологических факультетов университетов, горных институтов, а также может быть использована инженерно-техническими работниками, деятельность которых связана с изучением общих вопросов гидрогеологии и гидрохимии.

ВВЕДЕНИЕ

Природные воды на нашей планете не встречаются в чистом виде. Как правило, воды содержат различные растворенные и взвешенные в них вещества. Количество и состав этих веществ определяют возможность использования воды для тех или иных практических целей. Наука, занимающаяся изучением химии природных вод, называется гидрохимией. Как самостоятельная наука, гидрохимия сложилась в недавнее время. Ее формированию способствовал быстрый рост смежных с нею дисциплин — химии, геохимии, геологии, почвоведения и пр.

Наиболее широкое развитие гидрохимия получила в Советском Союзе, где впервые в мире в 1921 г. был создан Гидрохимический институт, ведущий на протяжении ряда лет большие исследования по изучению природных вод и разработке методики анализа вод и грязей. В настоящее время гидрохимические работы осуществляются многими учреждениями и институтами. Курс гидрохимии включен в программу некоторых высших учебных заведений СССР.

Первый учебник по гидрохимии появился в нашей стране и написан О. А. Алекиным, опубликовавшим в 1948 г. книгу «Общая гидрохимия», а в 1953 г. «Основы гидрохимии».

В «Основах гидрохимии» приводятся сведения о химическом составе природных вод, закономерностях его формирования, специфических гидрохимических особенностях отдельных водоемов, а также рассматриваются задачи гидрохимических исследований. Методам гидрохимического опробования в книге уделено небольшое место, поскольку главной задачей автора было изложение общих основ гидрохимии.

За последние годы в гидрохимическую науку прочно вошло представление, согласно которому изучение химического состава природных вод должно проводиться путем комплексного исследования взаимосвязанных компонентов порода — вода —

газ — живое вещество. Только такие комплексные работы могут дать ключ к пониманию сложных процессов формирования химического состава природных вод, позволяют восстанавливать палеогидрогеологическую историю, решать практические вопросы, связанные с гидрохимическими поисками различных рудных и нерудных полезных ископаемых и пр.

Применяющиеся в настоящее время методы комплексного опробования подземных вод составляют содержание курса «Химия воды», осуществляемого на кафедре гидрогеологии Ленинградского университета для студентов гидрогеологов. Различные сведения по методам опробования имеются в работах многих отечественных и зарубежных авторов, но до сего времени они не были сведены в одной книге. В данном пособии, составленном в соответствии с программой курса «Химия воды» Ленинградского университета, собраны и обобщены наиболее широко известные методы комплексного опробования подземных вод.

Автор выражает большую благодарность Б. Л. Личкову, Ш. Ф. Бутц, М. И. Врублевскому, В. Е. Нарижной, М. Г. Валяшко, Л. Е. Крамаренко, Е. Е. Беляковой и Г. В. Короткевичу, сделавшим ряд ценных замечаний в процессе создания этой книги.

ГЛАВА ПЕРВАЯ

ГАЗОВЫЙ, СОЛЕВОЙ И БАКТЕРИАЛЬНЫЙ СОСТАВ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Химический состав подземных вод формируется в процессе их циркуляции в горных породах. Атмосферная вода — основной источник питания подземных вод — всегда содержит некоторые растворенные в ней твердые и газообразные вещества, полученные ею из воздуха. Такие газообразные компоненты, как кислород и углекислый газ, усиливают способность атмосферных вод растворять и выщелачивать горные породы, по которым воды циркулируют. Количество содержащихся в подземных водах веществ зависит от многих факторов, среди которых главными являются: распространенность химических элементов в земной коре, растворимость природных соединений этих элементов, длительность соприкосновения породы и воды, условия температур и давления, господствующие в земных недрах и т. д.

Вещества, которыми обогащаются подземные воды в процессе взаимодействия с окружающей средой, можно разделить на следующие группы:

I — газообразные вещества;

II — твердые растворенные вещества. Среди них: вещества, образующие истинные растворы, т. е. содержащиеся в воде в виде соединений, диссоциированных на ионы; вещества, образующие коллоидные растворы, т. е. присутствующие в воде в виде коллоидных частиц;

III — микроорганизмы, среди которых большое значение имеют бактерии и некоторые водоросли;

IV — твердые вещества, находящиеся в воде во взвешенном состоянии.¹

¹ Твердые вещества, находящиеся в воде во взвешенном состоянии, исключены нами из рассмотрения, поскольку они типичны для вод поверхностных и мало характерны для подземных.

ГАЗЫ

Газами называют вещества, находящиеся в таком физическом состоянии, при котором силы, действующие между частицами, весьма малы, благодаря чему частицы равномерно распределяются по всему доступному объему. В отличие от паров газы в обычных условиях земной поверхности не переходят в жидкое состояние, так как обладают или весьма низкой критической температурой, или высоким критическим давлением.

Различают: а) газы, состоящие из одноименных атомов, — N_2 , O_2 , H_2 , He , Ne , Kr , Xe , Ar , Cl_2 и др.; б) газы, представляющие собой простейшие химические соединения — CO , CO_2 , NH_3 , NO , NO_2 , CH_4 и т. д.; в) газы более сложного химического состава, генетически связанные с различными биохимическими процессами.

Из огромного количества газообразных веществ в земной коре только некоторые являются наиболее распространенными. Они составляют атмосферу Земли и пронизывают массы горных пород. К таким газам относятся N_2 , O_2 , CO_2 и CH_4 . К числу газов, менее распространенных, однако иногда образующих небольшие газовые скопления, относятся: H_2 , He , H_2S , тяжелые углеводороды и пр. Наконец, имеется группа довольно распространенных газов, которые обычно дают временные скопления в момент образования, это NH_3 , CO , NO , Cl_2 , HF , пары серы и пр.

Условия формирования природных газов весьма разнообразны. Как указывает А. Л. Козлов (1950), «процессы, ведущие к образованию газообразных веществ, идут повсеместно, и так как газы обладают чрезвычайной подвижностью и способностью образовывать механические смеси любого состава, генетически чистые скопления природного газа совершенно отсутствуют».

Генетическая классификация газов

Из числа предложенных в разное время различными авторами генетических классификаций газов наиболее широко используется схема А. Л. Козлова, опубликованная им в 1950 г. По этой схеме выделяются следующие генетические группы газов.

Газы, образующиеся в земной коре

Газы биохимические. К ним относятся CH_4 , CO_2 , H_2S , N_2 , H_2 , O_2 , NH_3 и различные высшие гомологи метана. Эти газы являются продуктом биохимических процессов разложения и преобразования органических веществ и связаны большей частью с микробиологической деятельностью. Газы биохимического происхождения часто ассоциируют с нефтью и углем, так как для деятельности бактерий, вызывающих образование га-

зов, необходимо органическое вещество; однако биохимические газы могут формироваться и при отсутствии нефти и угля, если имеются какие-либо другие формы органических соединений. Как выяснено последними исследованиями, процессы биохимического разложения вещества идут не только близ поверхности Земли, а проникают на значительные глубины (1000 и более метров), вследствие того, что многие бактерии способны жить и размножаться на большой глубине. Среди бактерий, вызывающих формирование биохимических газов, имеются бактерии возбудители метанового и водородного брожения, бактерии десульфатизаторы и денитрификаторы, приводящие к образованию H_2S , N_2 и др. Для каждой из групп бактерий существуют свои оптимальные условия жизнедеятельности, определяемые главным образом температурой, давлением, солевым составом подземных вод и пр.

Газы природных химических реакций. Образуются при химических реакциях, идущих преимущественно вблизи поверхности Земли. Возникают они за счет самых различных химических реакций, главным образом обменного разложения, однако крупных газовых скоплений не дают, так как легко рассеиваются в атмосферу. К природным химическим реакциям относятся: выделение CO_2 в месторождениях каменного угля, образование CO_2 и H_2S под воздействием кислых вод на карбонаты и сульфиды, выделение H_2 при воздействии кислых вод на самородные металлы и т. д.

Газы метаморфического происхождения. Образуются в результате воздействия на горные породы высоких температур и давления. Среди газов метаморфического происхождения наиболее многочисленными являются вулканические газы, состав которых тесно связан с их температурой. Различают следующие группы вулканических газов, носящих общее название *фумаролы*:

1) сухие фумаролы с температурой больше $500^\circ C$ состоят главным образом из HCl , KCl , $NaCl$, NH_4Cl и небольшого количества H_2O , CO_2 , N_2 и др.; 2) кислые фумаролы с температурой $100—500^\circ C$ состоят из H_2O , SO_2 , HCl , CO_2 ; 3) щелочные фумаролы с температурой $40—100^\circ C$. Это — H_2O (пары), $(NH_4)_2CO_3$, H_2S ; 4) мофетты — фумаролы с температурой меньше $40^\circ C$ состоят преимущественно из CO_2 с некоторой примесью N_2 и H_2 .

Температура фумарол зависит от стадии деятельности вулкана: сухие и кислые фумаролы характеризуют стадию напряженной вулканической деятельности, с ее ослаблением они сменяются щелочными фумаролами и мофеттами.

Многочисленные экспериментальные исследования подтверждают, что основная масса вулканических газов выделяется из горючих пород под действием высоких температур. Среди происходящих при этом реакций можно привести следующие: дей-

ствие водяного пара на соединения закисного железа, при этом образуется водород, термическое разложение карбонатов, при котором выделяется CO_2 , разложение некоторых сульфатов с выделением SO_2 и SO_3 , разложение пирита в присутствии паров воды с образованием элементарной серы и H_2S .

Газы радиоактивного происхождения. В эту группу входят газы, образующиеся в результате самопроизвольного распада радиоактивных элементов. В числе газов радиоактивного происхождения могут быть названы: гелий, радон, торон, актинон, аргон и ксенон, постоянно образующиеся из атомов радиоактивных веществ. По законам радиоактивного равновесия количество радона, торона и актинона как газов, в свою очередь разлагающихся на другие элементы, характеризуются для земной коры величинами примерно постоянными. Радон, торон и актинон никогда не дают значительных концентраций. Процесс образования гелия, который является конечным продуктом распада радиоактивных веществ, направлен односторонне. Поэтому количество гелия в земной коре постепенно нарастает и при благоприятных условиях гелий может давать скопления, представляющие практический интерес. По данным А. Е. Ферсмана, количество гелия, имеющегося сейчас на Земле, значительно меньше чем следует из расчетов радиоактивного распада. Такого рода дефицит гелия объясняется тем, что, имея ничтожный удельный вес, гелий стремится в верхние части атмосферы, откуда может уходить в мировое пространство.

Аргон образуется в результате радиоактивного распада одного из изотопов калия. Ксенон является продуктом распада урана. Количества аргона и ксенона, образующихся радиоактивным путем, весьма невелики и не имеют сколько-либо существенного геохимического значения.

Газы радиохимические и газы ядерных реакций. К числу газов радиохимических реакций относятся газы, образующиеся при химических процессах, идущих под влиянием радиоактивных излучений. Исследованиями установлено, что из некоторых органических соединений под влиянием α -излучений образуются различные газообразные вещества, как, например, CH_4 , CO_2 , CO , H_2 и др.

Газами ядерных реакций являются такие газы, которые образуются при распаде ядер некоторых элементов. Известно, что теоретически все элементы произошли за счет ядерных реакций, поэтому с космогонической точки зрения ядерные реакции имеют громадное значение. По-видимому, ядерные реакции происходят на Земле и в настоящее время и дают начало некоторым газам.

Газы миграционного характера

Газы космического происхождения. Считается, что в основной массе газами космического происхождения на нашей пла-

нете являются благородные газы, так как до сих пор неизвестны такие процессы, которые в термодинамических условиях самой Земли могли бы создавать благородные газы в скольконибудь значительных количествах (за исключением гелия и весьма малых количеств аргона и ксенона).

Газы воздушного происхождения. Под газами воздушного происхождения понимают газы, проникающие в земную кору из атмосферы. Основными газами воздуха являются кислород и азот и некоторое количество благородных газов. Атмосферный воздух проникает в земную кору различными путями — простой диффузией, в виде раствора в воде, заполняет различные пустоты, пещеры, остается в пластах при их отложении на дне водоемов и т. д. Судьба проникающих в земную кору газов воздушного происхождения неодинакова. Кислород воздуха очень быстро расходуется на различные окислительные процессы. В то же время азот, главный компонент воздуха, химически является весьма инертным и почти ни в какие реакции не вступает.

Газы подкоровых глубин. К этой группе А. Л. Козлов относит газы, могущие возникать в термодинамических условиях внутренних частей Земли. Никаких конкретных сведений об этих газах наука в настоящее время еще не имеет.

Характеризуя все перечисленные выше группы газов в целом, А. Л. Козлов приходит к следующим общим выводам: 1) процессы газообразования распространены в земной коре повсеместно; 2) генетически все природные газы являются смешанными; 3) различные генетические группы газов распространены неравномерно. В зависимости от геологических условий образуются газы различного генезиса, причем есть газы, распространенные повсеместно, есть распространенные локально; 4) в результате многих процессов по существу совершенно различных, могут образоваться одни и те же газы. Однако комплекс газов для каждой генетической группы является своеобразным и в большинстве случаев позволяет определить природу данной газовой смеси.

Газы в различных оболочках земного шара

Газы слагают нацело земную атмосферу, содержатся в водах земной поверхности (гидросфере) и пронизывают на большую глубину всю литосферу. Вследствие непрерывного перемешивания газовый состав атмосферы удивительно постоянен. В атмосфере присутствуют следующие газы: O_2 — 20,95%, N_2 — 78,080%, Ar — 0,93%, CO_2 — 0,03% и очень малые количества водорода, неона, гелия, криптона, ксенона, озона, аммиака и пр.

Газы в гидросфере содержатся в растворенном состоянии. Количество их зависит от величины растворимости того или иного газа, а растворимость в свою очередь определяется дав-

лением, температурой воды и ее химическим составом. Газы в гидросферу проникают главным образом из атмосферы, а также за счет биохимических процессов разложения органического вещества в толщах воды и на дне водоемов. Состав газов гидросферы отличается от атмосферы тем, что в воде содержится относительно больше O_2 , CO_2 и меньше N_2 , что связано с более высокой растворимостью кислорода и уголекислоты по сравнению с азотом. Кроме того, за счет разложения органического вещества среди газов гидросферы могут быть такие газы, как H_2S , CO_2 , CH_4 и др. В гидросфере также встречаются в большем количестве, чем в атмосфере, тяжелые инертные газы — ксенон и криптон.

Газы в литосфере различным образом связаны с породами и подземными водами: 1) газы называют свободными, когда они заполняют все пустоты в породе, не занятые водой. Свободные газы могут находиться в рассеянном состоянии в порах породы, в свободных трещинах, в кавернах, в виде пузырьков в кристаллах минералов; 2) газы называют сорбированными, когда они удерживаются молекулярными силами на поверхности частичек породы; 3) наконец, в литосфере газы могут быть растворены в водах или в нефтях, содержащихся в горных породах. Растворенный газ находится в воде или нефти в молекулярно-дисперсном состоянии. Способность газов удерживаться в растворе стоит в прямой зависимости от давления. Как правило, на больших глубинах вследствие большого гидростатического давления весь газ растворен в жидкости. По мере подъема жидкости к поверхности газы постепенно переходят из поглощенного молекулярно-дисперсного состояния в макроскопическое, так называемое «спонтанное»² состояние, и выделяются в виде пузырьков из жидкости.

Для различных участков литосферы характерны особые газовые ассоциации. Газы верхних слоев Земли — почвенные газы — характеризуются пониженным по сравнению с атмосферой содержанием кислорода, повышенным количеством CO_2 и N_2 . По мере продвижения в глубь литосферы уменьшается количество O_2 , и на глубине нескольких сотен метров кислород практически отсутствует, так как расходуется на различные окислительные процессы. Газ становится азотным или азотно-метановым с примесью инертных газов.

Физические и химические свойства газов

Удельный вес — это вес 1 л газа при 0° и 760 мм давления. Чаще пользуются относительным удельным весом, т. е. отношением веса газа к весу такого же объема воздуха при одинаковых температурах и давлении.

Вязкость. Под абсолютной вязкостью понимают силу сопро-

² От французского слова *spontané*, что означает «самопроизвольный».

тивления газа взаимному перемещению отдельных газовых частиц. Вязкость выражают в единицах, называемых пуазами. Размерность пуазы — $г/см-сек$. Вязкость газа уменьшается с повышением температуры. При $20^{\circ}C$ вязкость некоторых газов измеряется величинами:

CH_4	0,0109	сантипуаза
C_2H_6	0,0092	"
C_3H_8	0,0080	"
CO_2	0,0148	"

Эффузия. Способность газа протекать и двигаться под влиянием сравнительно небольших давлений через тонкие каналы и пористые тела называется эффузией. Эффузия обусловлена низкой величиной вязкости газов. Измеряется эффузия количеством газа, проходящим через известный объем пористого тела за определенное время. Эффузия газа, когда она идет в одном направлении и происходит в условиях установившегося режима, подчиняется закону Дарси. Закон Дарси выведен применительно к фильтрации жидкости через горные породы, но приложим также и к газам. Эффузия газов широко распространена в земной коре и идет из недр Земли к поверхности. Проявлением эффузии являются сухие газовые струи, известные в различных районах земного шара.

Растворимость газа. Всякий газ растворяется в той жидкости, с которой он соприкасается. Растворимость газа в жидкости характеризуется величиной коэффициента поглощения или растворимости, представляющего собой объем газа (приведенный к нормальным условиям), растворяющийся в 1 см^3 жидкости при давлении в 1 атм . Согласно закону Генри весовое количество газа, растворяющееся в жидкости при постоянной температуре, прямо пропорционально абсолютному давлению, произведенному этим газом на жидкость, т. е. $Q = KP$, где Q — весовое количество газа в единице объема растворителя; P — абсолютное давление; K — коэффициент растворимости газа.

Если над жидкостью находится смесь нескольких газов, то каждый из них растворяется не под влиянием общего давления смеси, а в зависимости от парциального давления каждого газа. Растворимость газа уменьшается с повышением температуры. При $20^{\circ}C$ коэффициенты растворимости некоторых газов в дистиллированной воде выражаются следующими величинами:

CH_4	0,0331	$см^3$ в одном $см^3$ воды
C_2H_4	0,0472	" " " " "
CO_2	0,878	" " " " "
H_2S	2,582	" " " " "
O_2	0,0310	" " " " "
N_2	0,0155	" " " " "
H_2	0,0182	" " " " "
He	0,0088	" " " " "
Ar	0,0336	" " " " "

Растворимость газа зависит от суммарного содержания растворенных веществ в воде, уменьшаясь при увеличении солености воды.

Диффузия. Диффузией называют взаимопроникновение молекул одного вещества в другое при соприкосновении их. Диффузия вызывается разностью концентраций веществ и протекает в направлении от большей концентрации к меньшей. Величина диффузии газа выражается коэффициентом диффузии. Коэффициент диффузии — это количество газа, диффундирующее при градиенте концентрации, равном единице, через сечение в 1 см^2 в течение 1 секунды. Размерность коэффициента диффузии — $\text{см}^2/\text{сек}$. Для некоторых газов этот коэффициент в воде имеет следующие значения:

CH_4	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$\text{см}^2/\text{сек}$
CO_2	$1,6 \cdot 10^{-5}$	•
O_2	$1,9 \cdot 10^{-5}$	•
N_2	$1,8 \cdot 10^{-5}$	•

Критические температура и давление. Критической температурой газа называется такая температура, выше которой газ не может быть превращен в жидкость простым повышением давления (без понижения температуры). Критическим давлением называется такое давление, которое необходимо достигнуть, чтобы сконденсировать газ при критической температуре. Критические температуры и давления некоторых газов выражаются следующими величинами:

	Критическая температура	Критическое давление (в атм)
CH_4	— 82,5	45,8
H_2	— 239,9	12,8
O_2	— 118,8	49,7
N_2	— 147,1	33,5
CO_2	+ 31,1	73,0
H_2S	+ 101,5	89,0
He	— 267,8	2,26
Ar	— 122,35	47,9
Воздух	— 140,7	37,2

Упругость паров газа — это максимальное давление, возможное для существования газа при данной температуре. Упругость паров газа может быть найдена путем измерения температуры кипения (при данном давлении) предварительно сжиженного газа. Это давление и будет определять упругость паров газа. Упругость паров газа в смеси зависит от температуры и от общего давления смеси. Величины упругости паров углеводородных газов при различных температурах (в $\text{кг}/\text{см}^2$) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Углеводород	Температура (в °C)								
	—160	—20	—10	0	10	20	30	50	80
Метан	1,23	—	—	—	—	—	—	—	—
Этан	0,0013	14,0	18,3	23,6	29,8	37,3	46,1	—	—
Пропан	—	2,5	3,5	4,9	6,9	9,1	12,1	1,94	34,2
Бутан	—	0,55	0,85	1,25	1,7	2,2	3,3	6,00	11,9
Пентан	—	0,09	0,16	0,24	0,30	0,42	0,67	1,56	3,70

С понятием «упругость паров» не следует путать понятие «упругость газа». Последняя представляет давление, которое имеет газ.

Обратная конденсация. Газовые смеси, находясь в области высоких температур и давлений при изотермическом расширении, обладают способностью конденсироваться (при давлении и температуре ниже критических). Это явление носит название обратной или ретроградной конденсации и в природных условиях приводит к образованию конденсатных залежей газа.

Горючесть. К горючим относятся все углеводородные газы, сероводород, окись углерода и водород, к негорючим — азот, инертные газы, к газам, препятствующим горению, — двуокись углерода.

Теплотворность — это количество тепла в калориях, которое способен выделить газ при сгорании. Теплотворность измеряется в килокалориях на 1 кг или в килокалориях на 1 м³. Теплотворность газов меняется в широких пределах — от 2500 ккал/м³ для водорода, до величины более 20 000 ккал/м³ — для жирных углеводородных газов.

Теплоемкость — это количество тепла, необходимое для повышения температуры 1 кг газа на 1°С или 1 м³ газа на 1°С. В первом случае теплоемкость называется весовой и измеряется в ккал/кг, во втором — объемной и измеряется в ккал/м³. Теплоемкость углеводородных газов меняется в пределах 0,3—0,5 ккал/кг.

Запах. Есть газы с очень характерными запахами. Сероводород, аммиак, озон и другие имеют легко распознаваемые запахи; у азота, кислорода, водорода, метана, этана, инертных газов и прочих запах отсутствует.

Химическая активность. Химически активными являются кислород, водород, аммиак, двуокись углерода и частично углеводородные газы. К числу неактивных, или инертных, относятся благородные газы и азот. Методика анализа газа различна в зависимости от его химической активности. Активные газы изучаются обычно химическим путем, инертные — по их физическим свойствам.

При выполнении полного анализа природных газов определяют: удельный вес, кислород (O_2), углекислый газ (CO_2), сероводород (H_2S), азот (N_2), благородные газы, главным образом гелий ($He+Ne$) и аргон ($Ar+Kr+Xe$), окись углерода (CO), водород (H_2), метан (CH_4), высшие гомологи метана (этан — C_2H_6 , пропан — C_3H_8 , бутан — C_4H_{10}).

Краткая характеристика некоторых газов

Кислород — газ без цвета и запаха, немного тяжелее воздуха. Обладает высокой химической активностью, поэтому в чистом виде в значительных количествах находится только в атмосфере. В составе природных газов земной коры O_2 встречается редко в небольших количествах и в самой верхней части литосферы.

Кислород в молекулярно-дисперсном состоянии присутствует во всех поверхностных водах и в подземных водах, чаще всего при их неглубокой циркуляции. Воды обогащаются кислородом из атмосферы и за счет выделения кислорода водной растительностью в процессе фотосинтеза. При интенсивном фотосинтезе вода бывает пересыщена кислородом. Однако нередко в неглубоких водах наблюдается дефицит насыщения воды кислородом, т. е. более низкое его содержание против растворимости при данных условиях. Это объясняется большой активностью кислорода. С глубиной количество кислорода в подземных водах уменьшается. Ниже определенной глубины, называемой кислородной границей, его практически нет совсем.

Азот — инертный газ без цвета и запаха, немного легче воздуха. Азот является основным элементом атмосферы. В поверхностных и подземных водах азот присутствует в молекулярно-дисперсном состоянии. Он проникает в воду, главным образом, из атмосферы или образуется биохимическим путем. Азот встречается в подземных водах на самых различных глубинах, так как, являясь химически инертным, он почти не участвует в реакциях, протекающих в недрах Земли. Азот характерен для грунтовых вод, где он оказывается преобладающим среди растворенных газов, для вод многих минеральных источников и находится в заметных количествах в подземных водах ряда нефтяных месторождений. В последних он в основном образуется биохимическим путем.

Атмосферный азот, проникая в литосферу, обычно равномерно распределяется в подземных водах и не дает свободных газовых скоплений, так как упругость его мала.

Для того чтобы газ мог выделиться из раствора в воде и образовать скопление, упругость его должна превысить давление, под которым находится вода в данной точке земной коры. Известно, что гидростатическое давление воды увеличивается на 1 атмосферу при углублении на каждые 10 м. Следова-

тельно, на глубине 20 м давление воды будет 2 атм, 200 м — 20 атм и т. д. Упругость азота в воздухе составляет 0,78 атм. Поэтому в подземных водах азот воздушного происхождения целиком находится в растворе. Однако в процессе циркуляции подземных вод в недрах возможно некоторое увеличение упругости азота. При движении подземных вод от областей питания к местам разгрузки нередко происходит увеличение минерализации и температуры воды. При этом падает растворимость азота (k). Так как количество его (Q) остается неизменным, то по закону Генри $p = \frac{Q}{k}$ следует, что увеличивается упругость

азота (p). Выходя на поверхность Земли, подземные воды, пересыщенные азотом, газифицируются, т. е. азот выделяется из таких вод в спонтанном состоянии, потому что упругость азота в них превышает упругость его в атмосфере. Увеличение упругости азота в подземных водах по сравнению с таковой в воздухе может произойти также за счет биогенного азота.

Инертные газы не имеют ни цвета, ни запаха. Среди них различают тяжелые газы — аргон, криптон и ксенон и легкие газы — гелий и неон. Редкие газы не образуют свободных скоплений. Они встречаются в виде примесей, в количестве не свыше 1%, к углеводородным и азотным газам. Только гелий представляет исключение. Содержание его в газах иногда может достигать нескольких процентов.

В подземных водах инертные газы присутствуют в молекулярно-дисперсном состоянии. Они всегда сопровождают азот и, являясь химически неактивными, встречаются в водах, циркулирующих на самых различных глубинах в земной коре. Инертные газы (за исключением гелия) проникают в подземные воды из атмосферы. Количество их в водах определяется растворимостью и величиной парциального давления их в атмосфере. Так как растворимость и давление их весьма невелики, то содержание инертных газов в водах обычно выражается малыми величинами. Подобно азоту, инертные газы могут выделяться в числе спонтанных газов из воды при выходе ее на поверхность вследствие повышения температуры и минерализации воды на глубине и связанного с этим уменьшения растворимости инертных газов.

Среди инертных газов наибольший интерес представляют аргон и гелий. Так как аргон не поглощается и не возникает в земной коре (за исключением весьма малых количеств его, образующихся при радиоактивном распаде калия), то количество его в единице объема подземной воды остается постоянным. В то же время процентное содержание его в газах данного участка земной коры уменьшается по мере увеличения количества газов других генетических групп (в частности, биохимических газов, которые способны образовывать газовые скопления). О количестве (упругости) газов в земной коре

Можно примерно судить по процентному содержанию аргона, так как он разбавляется пропорционально увеличению упругости образующихся газов. Например, в данной газовой смеси анализом найдено 0,021% аргона. Известно, что в воздухе содержание его составляет 0,93%. Следовательно, упругость газовой смеси в пласте равна $\frac{0,93}{0,021} = 44 \text{ атм.}$

Зная отношение аргона к азоту в воздухе— $1,18 \cdot 10^{-2}$ и отношение аргона к азоту в воздухе, растворенном в воде— $2,52 \cdot 10^{-2}$, можно определить происхождение азота в составе газа. Азот с количеством аргона, соответствующим воздушным отношениям, считается проникшим в литосферу из атмосферы. Присутствие в газах так называемого безаргонового азота ($\frac{Ar}{N_2}$ меньше, чем в воздухе) указывает на биохимическое его происхождение. Если величина отношения аргона к азоту превышает таковую в воздухе, это свидетельствует о связывании азота. Основанием для подобных рассуждений является химическая инертность аргона и азота, позволяющая предполагать, что эти газы не претерпевают в своей геохимической истории существенных химических изменений.

Гелий образуется в земной коре за счет процессов радиоактивного распада. Так как радиоактивный распад протекает закономерно в зависимости от времени, то по содержанию гелия судят о степени гидрогеологической закрытости недр и приближенно об абсолютном возрасте воды и газа. Принимая во внимание, что концентрация аргона в подземных водах постоянна или изменяется в небольших пределах, а гелий постепенно накапливается в недрах и зная отношение $\frac{He}{Ar}$, можно сравнивать друг с другом структуры по степени их гидрогеологической закрытости. Очевидно, чем выше $\frac{He}{Ar}$, тем более закрыта структура при одном и том же возрасте водовмещающих пород (нужно учитывать, что относительные содержания гелия и аргона будут значительно меняться в зависимости от общей упругости газов в газовой залежи, но отношение He к Ar будет зависеть преимущественно от количества гелия, поступившего в пласт при радиоактивном распаде).

Вывод формулы возраста воды и газа по содержанию Ar и He впервые был сделан В. П. Савченко и затем уточнен А. Л. Козловым. Под возрастом газа или воды А. Л. Козлов понимает время, в течение которого газ или вода находятся в земной коре. По формуле А. Л. Козлова

$$t = \frac{He}{Ar} \cdot 115 \text{ млн. лет для газов, растворенных в воде;}$$

$$t = \frac{He}{Ar} \cdot 25 \text{ млн. лет для свободных газов,}$$

где t — возраст газа или воды; He — содержание гелия, в %; Ar — содержание аргона, в %.

Оксид углерода. Горючий газ без цвета и запаха. Обычно в природе не дает сколько-либо заметных скоплений. Сопровождает газы, выделяющиеся при большой температуре (при вулканических, сопочных извержениях и пр.). Характерно, что оксид углерода отсутствует обычно в газах нефтяных месторождений. Возможно это связано с тем, что CO , будучи химически активной, весьма быстро вступает в реакцию при различных биохимических процессах.

Водород. Газ без цвета и запаха, горючий, очень легкий, в 14,5 раза легче воздуха. Водород является газом преимущественно метаморфического происхождения. Поэтому он встречается среди растворенных и спонтанных газов многих минеральных источников и иногда даже составляет в них основную массу. Для подземных вод и газов нефтяных месторождений водород не характерен, так как, подобно оксиду углерода, он быстро расходуется при различных реакциях. Однако известны случаи, когда в водах большой минерализации и с высокой температурой встречается водород биохимического происхождения (например, горячие воды Грозненского нефтяного месторождения).

Метан. Горючий, бесцветный газ с едва заметным чесночным запахом, гораздо легче воздуха, обладает большой теплопроводной способностью. Метан является основным компонентом природных горючих газов, всегда имеется в газах нефтяных месторождений и в газах угольных залежей. В чистом виде метан присутствует также в болотах, образуясь при гниении болотной растительности. Метан относится к числу биохимических газов. В земной коре он дает газовые скопления или находится в растворенном состоянии в воде и нефти.

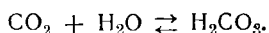
Этан. Бесцветный, горючий газ, немного тяжелее воздуха. Никогда не образует самостоятельных газовых скоплений. Обычно сопровождает метан и в так называемых «жирных» газах нефтяных месторождений может достигать до 20—25 объемных процентов.

Пропан. Бесцветный, горючий газ, тяжелее воздуха. При температуре $20^{\circ}C$ и давлении свыше 8,5 атм пропан превращается в жидкость. Самостоятельных скоплений не дает. Является спутником метана в газах нефтяных месторождений. Содержание его в этих газах может достигать 15—20% (в «жирных» газах).

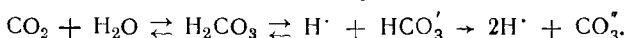
Бутан. В газообразном состоянии находится лишь при температуре выше $0,6^{\circ}$ (при нормальном давлении). Плотность его в два раза больше по сравнению с воздухом. Встречается бутан только в газах нефтяных месторождений, где его количество может достигать до 15% («жирные» газы).

Углекислый газ — не имеет цвета и обладает весьма слабым запахом, в 1,5 раза тяжелее воздуха, характеризуется высокой растворимостью в воде. CO_2 присутствует в том или ином количестве во всех природных водах. Он образуется биохимическим путем, при сложных геохимических процессах, идущих в глубинных слоях земной коры (метаморфизация горных пород), и проникает из атмосферы.

Большая часть CO_2 в водах находится в молекулярно-дисперсном состоянии, и лишь часть его, составляющая величину $< 1\%$, вступает в химическое взаимодействие с водой по следующей реакции:



Угольная кислота имеет две ступени диссоциации



Из написанного равенства видно, что количество CO_2 , химически связанной с водой, находится в определенных количественных взаимоотношениях с ионами HCO_3' и CO_3'' , присутствующими в воде. Удаление CO_2 и подкисление раствора будет сдвигать равновесие влево, тогда как связывание ионов водорода добавлением щелочи сдвинет равновесие вправо, в сторону образования ионов HCO_3' и CO_3'' . Таким образом, совместное существование в воде отдельных форм углекислых соединений определяется концентрацией водородных ионов, т. е. величиной рН (табл. 2).

Таблица 2

Формы CO_2 (в % молей)	рН			
	4,0	6,0	8,5	11
CO_2 свободн.	99,7	76,7	1,0	—
HCO_3'	0,3	23,3	97,8	20
CO_3''	—	—	1,2	80,0

Из табл. 2 видно: 1) CO_2 свободная практически присутствует в заметном количестве лишь при кислой реакции воды ($\text{pH} < 7$); 2) CO_3'' практически присутствует лишь при ярко выраженной щелочной реакции воды ($\text{pH} > 8,5$).

Суммарное содержание свободной CO_2 в растворе зависит от температуры раствора, общей минерализации и парциального давления CO_2 в атмосфере, с которой растворенная в воде CO_2 стремится придти в равновесие.

Как видно из равенства равновесия отдельных форм CO_2 , всегда какое-то количество растворенной CO_2 в воде находится в равновесии с карбонатами, поддерживая их в растворенном

состоянии. Однако количество CO_2 в водах может быть много большим, чем это нужно для равновесия с карбонатами. Избыточное количество CO_2 , присутствующее сверх равновесной CO_2 , носит название агрессивной CO_2 . Таким образом, суммарное количество свободной CO_2 составляется из равновесной и агрессивной.

Агрессивная углекислота способна переводить в раствор из горных пород различные карбонатные соединения. Поэтому в естественных условиях, если свободная CO_2 содержится в избытке над равновесной при данной температуре, то она стремится растворять горные породы. Если же растворимых пород на пути нет, то при выходе воды на поверхность CO_2 стремится уйти в атмосферу в виде спонтанного газа, так как упругость CO_2 в атмосфере весьма мала.

Подземные воды всегда содержат свободную CO_2 , причем иногда в больших количествах — до нескольких десятков миллиграммов на литр. В минеральных источниках часто количество CO_2 достигает сотен и тысяч миллиграммов на литр.

Меньше всего CO_2 содержат поверхностные воды из-за постоянного выравнивания CO_2 с атмосферой и из-за потребления на фотосинтез, поэтому содержание CO_2 в поверхностных водах обычно не превышает единиц миллиграммов на литр.

Сероводород. Горючий газ с неприятным специфическим запахом, тяжелее воздуха. Очень ядовит, примесь его к воздуху в количестве долей процента смертельна для человека. Сероводород очень легко растворяется в воде. В подземных водах появление сероводорода обуславливается процессами как органического, так и неорганического характера. Сероводород является одним из продуктов распада белковых веществ, содержащих в своем составе серу, и поэтому он часто наблюдается в придонных слоях водоемов при гниении различных органических остатков. Кроме того, сероводород может образоваться из сульфатов при восстановлении их в анаэробных условиях (при участии микроорганизмов) и, наконец, большие количества H_2S выделяются при вулканических извержениях. В воде H_2S может присутствовать в виде растворенного газа и в виде солей слабо диссоциированной сероводородной кислоты. Диссоциация H_2S происходит по двум ступеням.



Вопрос о системе равновесия H_2S с его солями в воде изучен недостаточно, поэтому обычно находят его суммарное содержание, пересчитывая либо на ион HS^- , либо на H_2S . Соотношение форм H_2S в воде определяется величиной pH (табл. 3).

Как показывает табл. 3, в кислой среде присутствует преимущественно H_2S , в слабо щелочной — HS^- и только в сильно щелочной становится устойчивым ион S^{2-} .

Формы H_2S (в ‰ молей)	pH			
	4	6	8	10
H_2S	99,91	91,66	9,81	0,11
HS'	0,09	8,34	90,19	99,79
S''	—	—	—	0,002

Сульфиды содержатся в водах по сравнению с другими компонентами в очень малых количествах. Даже доли миллиграмма на литр придают воде специфический запах и вкус, что заставляет считать воду сульфидной. Как правило, поверхностные воды содержат H_2S сравнительно редко. Иногда лишь он наблюдается в придонных слоях (например, в Черном море). В подземных водах H_2S довольно частое явление. В повышенных количествах, иногда до нескольких сотен миллиграммов на литр, он содержится в водах нефтяных месторождений и в минеральных источниках вулканических областей.

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА

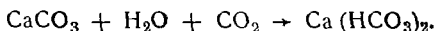
Истинные и коллоидные растворы

Растворы называются истинными, когда растворенное вещество находится в них в ионизированном состоянии. В ионном растворе по принципу электронейтральности всегда содержатся равные количества эквивалентов катионов и анионов. В природных условиях ионные растворы образуются при растворении простых солей. Растворимость некоторых простых солей в воде при температуре $18^\circ C$ приведена ниже.

Соли	$MgCl_2$	$MgCO_3$	$MgSO_4$	KCl	NaCl	Na_2SO_4	Na_2CO_3	$CaSO_4$	$CaCO_3$
Растворимость (в г/л) . . .	343	25,79	354,3	329,5	328,6	168,3	193,9	2,0	0,063

Растворимость соли зависит от давления, температуры воды и от наличия в ней примесей. Растворимость падает в присутствии другой соли, имеющей с данной одноименный ион, и повышается, если смесь солей не имеет одноименных ионов.

Растворимость карбонатов щелочных земель возрастает при увеличении содержания в воде углекислого газа. Растворение карбонатов, например CaCO_3 , идет по схеме



Ионные растворы образуются также при гидролитическом расщеплении некоторых минералов. К числу минералов, непосредственно в воде не растворимых, но способных гидролитически расщепляться, относятся различные силикаты — алюмосиликаты, феррисиликаты и прочие, составляющие 75% всех минералов земной коры. Под влиянием воды и углекислоты при выветривании они отдают в раствор основания Na, K, Ca, Mg. Указанные основания образуют, соединяясь с CO_2 , углекислые или двууглекислые соли, или при соответствующих условиях дают сернокислые и хлористые соли.

Ионные растворы образуются также при реакциях катионного замещения, когда из поглощающего комплекса горных пород за счет обменных реакций в раствор переходят поглощенные основания, например, Na, K, Ca, Mg.

Коллоидными называются такие растворы, в которых вещество находится не в ионизированном состоянии, а в виде групп молекул, так называемых коллоидных частиц. Размеры частиц в коллоидных растворах лежат примерно в пределах от 10 до 2000 Å. В устойчивых коллоидных растворах частицы в большинстве случаев несут электрические заряды, различные по величине, но одинаковые по знаку для всех частиц данной коллоидной системы. Коллоидные растворы называют золями. Они способны переходить в гели, т. е. превращаться в студнеобразные массы за счет укрупнения коллоидных частиц (процесс коагуляции).

В природных условиях коллоидные растворы образуются преимущественно при гидролитическом расщеплении различных силикатов. Силикаты при гидролизе выделяют заключающиеся в них основания (щелочи и щелочные земли), дающие начало истинным растворам. Но, кроме того, при гидролизе в раствор переходят кремний, алюминий, железо и другие металлы, образующие большей частью коллоидные растворы.³

Также преимущественно коллоидные растворы дают различные органические соединения, в том или ином количестве всегда присутствующие в подземных водах.

Краткая характеристика некоторых твердых растворенных веществ

Качественный состав и количественное содержание твердых растворенных веществ в подземных водах, являясь функцией

³ Следует отметить, что какая-то часть Fe, Al, Si присутствует в водах и в виде ионов. Вопрос о соотношении ионной и коллоидной форм этих элементов в природных растворах изучен слабо.

многих факторов, в первую очередь зависит от распространенности того или иного элемента в земной коре и от растворимости его природных соединений. Основываясь на соотношении этих двух наиболее важных факторов, все компоненты, встречающиеся в водах, можно разделить на следующие группы:

- 1) главные компоненты,
- 2) второстепенные компоненты,
- 3) микрокомпоненты.

Главными называются такие компоненты, которые присутствуют во всех природных водах; содержание их может достигать иногда очень больших величин (сотен г/л); количественные соотношения между ними определяют химический облик (тип) воды. Главные компоненты образуются за счет наиболее распространенных в земной коре и наиболее растворимых природных соединений. Поскольку широко распространены и имеют высокую растворимость преимущественно простые соли (хлориды, сульфаты, карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов), диссоциирующие в воде на ионы K, Na, Ca, Mg, Cl, SO_4 , HCO_3 и CO_3 , ионы эти и называют главными компонентами, или главными ионами. Следует иметь в виду, что в виде ионов перечисленные компоненты присутствуют только в разбавленных растворах. В высокоминерализованных водах и рассолах они содержатся в виде тех или иных солевых комбинаций.

Второстепенными называются такие компоненты, которые имеются во всех природных водах, но в небольших количествах (обычно не выше первых десятков миллиграммов на литр). Небольшие их содержания обусловлены тем, что либо они сравнительно мало распространены в земной коре, либо тем, что природные соединения их, хотя и очень широко распространенные, характеризуются слабой растворимостью. К числу таких компонентов можно отнести соединения азота, железа, алюминий, кремнекислоту и органическое вещество. Соединения азота обычно присутствуют в водах в виде ионов NH_4 , NO_2 и NO_3 , тогда как железо, алюминий, кремнекислота и органические соединения дают главным образом коллоидные растворы.

Микрокомпонентами А. П. Виноградов (1950) называет такие компоненты, среднее содержание которых в водах составляет менее 0,001% (т. е. менее 1 мг/л). Поскольку в природе нет абсолютно нерастворимых веществ, в водах, очевидно, должны присутствовать все из известных в земной коре элементов. Однако весьма малая распространенность и очень низкая растворимость соединений многих из этих элементов определяет столь незначительное их количество в подземных водах, что некоторые из них даже не улавливаются методами современного анализа. Более или менее изучены в водах и сравнительно легко определяются методами химического, ра-

диохимического, спектрального и полярографического анализа следующие микрокомпоненты: J, Br, B, F, P, As, Sr, Li, Pb, Zn, Mo, Cu и радиоактивные элементы.⁴

Список микрокомпонентов по мере углубления наших знаний о химическом составе природных вод непрерывно пополняется. Так, например, в связи с тем, что за последние годы большое значение приобрел гидрохимический метод поисков месторождений некоторых металлов, к настоящему времени уже накоплен материал, характеризующий содержание и поведение в водах таких металлов, как Zn, Pb, Mo, Cu и др. Гидрохимический метод поисков основан на изучении и последующей интерпретации закономерностей в изменениях химического состава природных вод под влиянием рудных тел. Большие работы по исследованию гидрохимии рудных месторождений осуществляются Институтами ВСЕГИНГЕО и ВСЕГЕИ, разрабатываемыми теоретические и практические основы гидрохимического метода поисков.

Главные компоненты

Натрий и калий. Натрий очень широко распространен в земной коре. Количество его составляет 2,6% по весу. В маломинерализованных водах содержание натрия весьма невелико и выражается миллиграммами, реже несколькими десятками миллиграммов на литр. В то же время в минерализованных водах натрий оказывается основным преобладающим компонентом, количество его в некоторых водах достигает десятков граммов на килограмм.

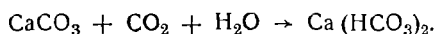
Источником натрия в водах служат залежи его солей и рассеянные в породах соли (галит, мирабилит и др.), кроме того, натрий поступает в воду при процессах гидролитического разложения различных силикатов, а также при реакциях катионного обмена между породами, содержащими в составе поглощенных оснований Na, и водами, в которых присутствуют соли других оснований. Особенностью почти всех без исключения солей натрия является их высокая растворимость. Поэтому миграционные возможности натрия весьма широки. Удерживают натрий, выводя его из раствора, лишь обменные реакции с поглощающим комплексом глинистых пород.

Несмотря на то, что в природе соединения калия распространены не менее широко, чем соединения натрия, и растворимость его солей очень высока, калий присутствует в водах в гораздо меньших количествах. Количество калия в водах обычно составляет 4—10% от содержания натрия. Обедненность калием природных вод объясняется тем, что калий имеет более высокую емкость поглощения, чем натрий, и легко адсорбируется поглощающим комплексом почв и пород. Кроме того, калий является питательным веществом для многих растений и извлекается ими весьма энергично из растворов.

⁴ Радиоактивные элементы в дальнейшем изложении не рассматриваются, за исключением урана.

Кальций и магний. Кальций составляет 3,4% по весу земной коры. Характерен кальций, главным образом, для маломинерализованных вод. Содержание его обычно не поднимается выше 1 г/л. Это объясняется сравнительно малой растворимостью его сернокислых и особенно углекислых солей, выпадающих в виде CaSO_4 и CaCO_3 при увеличении минерализации вод. Однако известны воды высокой минерализации, содержащие десятки граммов кальция на килограмм. Такие воды отличаются низкой карбонатностью и являются почти бессульфатными — этим и объясняется возможность сохранения кальция в растворе.

Главным источником кальция в природных водах служат известняки, растворяющиеся под влиянием CO_2 и воды по следующей схеме:



Большие количества кальция переходят в воду за счет растворения гипса, широко распространенного в земной коре. Кроме того, ионы кальция поступают в воду при разложении алюмосиликатов, при выщелачивании карбонатного цемента многих осадочных пород и при реакциях катионного замещения.

Магний составляет 2% по весу земной коры. Вследствие сравнительно хорошей растворимости природных солей магния относительные содержания его мало изменяются при увеличении минерализации воды. Абсолютное содержание магния в умеренно минерализованных водах выражается величинами до нескольких граммов на литр, в высокоминерализованных водах может достигать десятков граммов на килограмм. Несмотря, однако, на хорошую растворимость магниевых солей и их широкую распространенность, воды, где преобладающим компонентом (среди оснований) является магний, в природе встречаются не часто. Сравнительно небольшая роль магния в составе вод объясняется, по-видимому, тем, что свободной миграции его в растворах препятствуют процессы образования некоторых вторичных минералов, в состав которых входит магний; кроме того, магний уходит из растворов, поглощаясь растительностью и участвуя в реакциях доломитизации.

Главным источником магния в водах являются доломиты ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$). Кроме того, магний может переходить в водные растворы при гидролитическом расщеплении некоторых силикатов и при реакциях катионного замещения.

Содержание солей кальция и магния обуславливает так называемую жесткость воды. Жесткость проявляется в образовании накипи в паровых котлах, в поглощении мыла и пр. Различают: а) общую жесткость, вызванную суммарным содержанием солей Ca и Mg и других многозарядных катионов; б) карбонатную жесткость, связанную с кальциево-магниевыми солями угольной кислоты (карбонатами и гидрокарбонатами);

в) устранимую жесткость, образующуюся за счет гидрокарбонатов Са и Mg (этот вид жесткости легко устраняется простым кипячением воды, так как $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ разлагаются при кипячении на CO_2 и выпадающие в осадок карбонаты Са и Mg); г) постоянную жесткость, которая не удаляется кипячением и обязана кальциево-магниевым солям всех присутствующих в воде анионов, за исключением гидрокарбонатного.

Величину жесткости до последнего времени выражали немецкими градусами. Для вычисления градусов общее содержание Са и Mg пересчитывалось на СаО. Принималось, что 10 мг СаО в одном литре соответствует одному градусу. Такой чисто условный способ изображения жесткости основывался на теперь уже устаревшем принципе пересчета анализов воды в окисную форму. Рациональнее выражать жесткость через сумму миллиграмм-эквивалентов многозарядных катионов, содержащихся в одном литре воды.

По величине жесткости природные воды делятся на следующие группы:

	В градусах	В мг/эке/л
Очень мягкие	до 4	до 1,43
Мягкие	4—8	1,43—2,86
Умеренно-жесткие . . .	8—16	2,86—5,72
Жесткие	16—24	5,72—8,58
Очень жесткие	>24	>8,58

Поверхностные воды, как правило, относятся к числу мягких или умеренно жестких вод. Среди подземных вод в зависимости от величины минерализации встречаются как очень мягкие, так и воды с огромной жесткостью (например, рассолы нефтяных месторождений).

Хлор. По распространенности хлор значительно уступает щелочным и щелочноземельным металлам, составляя 0,2% по весу земной коры. Однако в природных водах хлор пользуется исключительно широким распространением. Количество хлора колеблется от нескольких миллиграммов на литр в маломинерализованных водах до первых сотен граммов на килограмм в рассолах. Природные соединения хлора обладают высокой растворимостью. Ионы хлора не усваиваются растениями и микробами и выделяются в свободном состоянии организмами животных. Указанные особенности хлора обуславливают его широкую способность к миграции и превращают хлор в преобладающий компонент высокоминерализованных вод.

Главным источником хлора в природных водах является галит (NaCl), как рассеянный в породах, так и содержащийся в них в виде пластов и штоков. Кроме того, хлор может поступать в воду при выветривании некоторых магматических пород (хлорapatита, содалита и пр.). Какая-то часть хлора попадает в воду с вулканическими выбросами. Наконец, одним из источ-

ников хлора для неглубоко залегающих грунтовых вод являются хозяйственные и промышленные отходы.

Сульфатный ион. $\text{SO}_4^{''}$ является главным компонентом мало-минерализованных и умеренно минерализованных вод. Только в высокоминерализованных водах $\text{SO}_4^{''}$ уступает первое место хлору вследствие сравнительно малой растворимости кальциевых солей серной кислоты. Содержание сульфат-иона в водах колеблется от нескольких миллиграммов на литр до десятков граммов на килограмм. Однако известны воды, почти не содержащие сульфатов. Бессульфатные воды обычно характерны для нефтяных месторождений, где бактериальные процессы приводят к редукции сульфатов и их восстановлению до сероводорода.

Главным источником $\text{SO}_4^{''}$ в водах служат отложения гипса и ангидрита. Кроме того, поступление $\text{SO}_4^{''}$ в воды происходит за счет процессов окисления пирита, самородной серы, сероводорода. Какое-то количество сульфатов попадает в воды из промышленных и бытовых отходов, так как в процессе распада и окисления органических веществ растительного и животного происхождения, содержащих серу, образуется серная кислота.

Присутствие в водах сульфатного иона обуславливает так называемую сульфатную агрессивность воды, т. е. вредное воздействие ее на бетон и другие строительные материалы. Это вредное воздействие объясняется образованием гипса и других сернокислых солей в порах бетона по реакции между сульфатами воды и известью цемента. Переход извести в гипс сопровождается значительным увеличением объема, благодаря чему ослабляется прочность бетона и в конце концов происходит его разрушение.

Карбонатный и гидрокарбонатный ионы. HCO_3' и $\text{CO}_3^{''}$ являются важной частью химического состава маломинерализованных вод. Из-за очень низкой растворимости карбонатов кальция и магния содержание $\text{CO}_3^{''}$ редко превышает в водах несколько миллиграммов на литр. Гидрокарбонатные соли кальция и магния имеют более высокую растворимость, поэтому количество HCO_3' в водах может достигать до 200—500 мг/л.

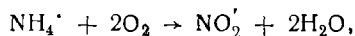
Однако в природе известны воды (не часто встречающиеся), в которых содержание $\text{CO}_3^{''}$ и HCO_3' выражается граммами и даже десятками граммов на килограмм. Это так называемые щелочные, содовые воды; в них карбонатные и гидрокарбонатные ионы связаны с натрием (углекислые соли натрия характеризуются большой растворимостью).

Источником $\text{CO}_3^{''}$ и HCO_3' служат различные карбонатные породы — известняки, доломиты, мергели и пр., карбонатный цемент многих осадочных пород, а также некоторые органические вещества, при разложении и окислении которых выделяется углекислота, реагирующая с окружающими породами с образованием карбонатов и гидрокарбонатов.

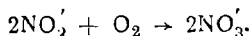
Второстепенные компоненты

Соединения азота (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-). Аммоний (NH_4^+) содержится в водах не всегда и обычно в очень небольших количествах, составляющих сотые, реже десятые доли миллиграмма на литр. Повышенные количества NH_4^+ , достигающие до нескольких миллиграммов на литр в неглубоких водах свидетельствуют о наличии органического загрязнения воды, так как аммоний образуется, главным образом, при процессах бактериального расщепления сложных органических веществ растительного и животного происхождения, содержащих в своем составе белок. В очень больших количествах (до 100 мг/л и более) NH_4^+ встречается в некоторых водах нефтяных месторождений. Повышенные содержания NH_4^+ обязаны здесь, по-видимому, процессам анаэробного разложения органического вещества, происходящим в закрытых структурах земной коры, к которым приурочены нефтяные залежи.

Ион аммония довольно неустойчив в природных водах. В верхних зонах земной коры в присутствии свободного кислорода под влиянием бактерий, называемых нитрификаторами, аммоний переходит сначала в нитриты по следующей реакции:



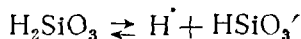
а затем и в нитраты по реакции



Нитритные ионы (NO_2^-) весьма нестойкие, так как легко окисляются кислородом воздуха до нитратов. Содержание их в подземных водах не поднимается выше сотых или десятых долей миллиграмма на литр. Подобно аммонии нитритные ионы указывают на загрязнение подземных вод, причем в отличие от NO_3^- ионы NO_2^- и NH_4^+ свидетельствуют о свежем загрязнении. Ион NO_3^- , являющийся конечным продуктом окисления азотистых соединений, указывает на прежнее загрязнение вод. NO_3^- может содержаться в верхних горизонтах подземных вод в количестве до нескольких миллиграммов на литр. В более глубоких водоносных горизонтах нитраты либо отсутствуют, либо количества их выражаются сотыми долями миллиграмма на литр.

Кремнекислота. Кремний исключительно широко распространен в земной коре. Его количество составляет 25,7% по весу. Однако из-за очень низкой растворимости кремниевых минералов, а также благодаря тому, что кремнекислые соли являются питательными веществами для многих организмов, находящихся в воде (идут на построение скелета), содержание кремния в водах обычно очень невелико.

Кремний присутствует в водах в виде производных кремневой кислоты. Кремневая кислота является очень слабой кислотой, диссоциирующей в незначительной степени по схеме.



Содержание форм H_2SiO_3 и HSiO_3' находится в зависимости от величины pH раствора. В табл. 4 приведены формы кремнекислоты в процентах от ее суммарного количества при различных значениях pH.

Таблица 4

Формы кремнекислоты	pH		
	7	9	11
H_2SiO_3	99,6	71,5	2,4
HSiO_3'	0,4	28,5	97,6

Табл. 4 показывает, что при значениях pH, соответствующих нейтральной и слабощелочной реакции, практически вся H_2SiO_3 , растворенная в воде, присутствует в неионизированном состоянии и только при значениях pH, отвечающих сильнощелочной реакции, начинает преобладать ионизированная форма.

Помимо слабодиссоциированной кремнекислоты большая часть кремния в водах обычно присутствует в коллоидном состоянии в виде частиц состава $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и в виде поликремневой кислоты состава $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Следует отметить, что коллоидная кремнекислота в природных водах еще изучена очень слабо.

Содержание SiO_2 в подземных водах составляет обычно десятые доли, реже — первые десятки миллиграммов на литр. Очень большие количества SiO_2 обнаружены в гейзерах. Так, по данным Кларка, в гейзерах Йеллоустонского парка (США) содержание SiO_2 достигает до 570 мг/л. При выходе воды гейзера на поверхность земли вследствие понижения температуры обычно происходит выпадение SiO_2 и образование мощных кремнистых туфов близ источника. Относительно обогащены кремнекислотой ультрапресные воды северных районов, где SiO_2 нередко составляет значительную часть минерализации воды.

Источником кремния являются широко распространенные силикаты, на долю которых в земной коре приходится более 95% всей ее массы.

Железо очень широко распространено в земной коре, составляя 4,7% по весу. Железо присутствует в водах в виде закисного и окисного. Содержание этих форм железа лимитирует-

ся величиной pH. Наименее устойчиво окисное железо, выпадающее из растворов уже при $\text{pH} = 2$. Железо закисное становится неустойчивым при $\text{pH} = 5,5$. Вследствие того, что подземные воды имеют чаще всего нейтральную или слабощелочную реакцию, количество ионного железа в них выражается ничтожными величинами (тысячными долями миллиграмма на литр). Более устойчиво железо в коллоидном состоянии (коллоиды $\text{Fe}(\text{OH})_3$).

Коллоидное железо характерно для поверхностных вод, где количество его может достигать сотых и даже десятых долей миллиграмма на литр. Закисное железо более типично для подземных вод, содержание его в этих водах может доходить до 1 мг/л. В особой группе так называемых кислых вод количество железа выражается десятками и даже сотнями миллиграммов на литр.

Источником железа служат самые различные горные породы, в которых железо распространено очень широко, хотя иногда и в малых количествах. Переход железа из пород в воду осуществляется либо под влиянием окислителей (кислород и др.), либо при действии кислот — органических, угольной и т. д.

Алюминий в земной коре распространен весьма широко. Его количество составляет 7,5% по весу. Однако в водах его содержится крайне мало и изучен он плохо, так как природные соединения алюминия имеют очень низкую растворимость.

Алюминий может присутствовать в водах в ионной и коллоидной формах. Ионный Al становится неустойчивым уже при $\text{pH} = 4,1$. Несколько более устойчивы коллоидные растворы алюминия (коллоиды $\text{Al}(\text{OH})_3$). Содержание алюминия в водах выражается сотыми и тысячными долями миллиграмма на литр, достигая десятков миллиграммов на литр в сильно кислых водах. Источником алюминия служат продукты выветривания различных алюмосиликатов.

Органические соединения. Органические соединения построены, главным образом, из углерода, кислорода и водорода, составляющих 98,5% от их веса. Кроме того, в малых количествах в них присутствуют: азот, фосфор, сера, калий, кальций и многие другие элементы. Химический состав органических веществ весьма сложен и зависит от их происхождения. Формы нахождения этих веществ в подземных водах изучены недостаточно. Известно, что большая часть их находится в растворе в коллоидном состоянии. При общем анализе вод обычно определяют суммарное содержание органического вещества, характеризующегося величиной, которая носит название окисляемости. Окисляемость воды измеряется количеством кислорода, требующегося на окисление всего органического вещества, имеющегося в воде.

Органические вещества, присутствующие в водах, можно разделить на две группы: 1) продукты распада растительных и

животных остатков, дающие начало, главным образом, различным органическим кислотам и другим сложным органическим соединениям (соединения эти не ядовиты и с гигиенической точки зрения безвредны); 2) продукты разложения разнообразных отходов, попадающих в воду вместе со сточными водами. Эти вещества являются благоприятной средой для развития некоторых болезнетворных микроорганизмов и поэтому в питьевых водах недопустимы. Косвенными показателями присутствия таких соединений служат азотистая и азотная кислота, аммиак, сероводород и пр.

Среди природных вод более высокой величиной окисляемости отличаются поверхностные воды по сравнению с подземными. Чистые горные реки и озера имеют окисляемость в 2—3 мг O_2 /л. Реки равнинные — 5—12 мг/л, реки с болотным питанием — десятки миллиграммов на литр. В подземных водах окисляемость измеряется десятками и сотыми долями миллиграммов на литр O_2 . Исключение представляют воды нефтяных месторождений, для которых характерна сравнительно высокая окисляемость, достигающая десятков и сотен миллиграммов O_2 на литр воды. Довольно высокую окисляемость имеют также грунтовые воды, загрязненные сточными водами или питающиеся за счет болот (десятки мг/л O_2).

Микрокомпоненты

Бром относится к числу рассеянных элементов. Среднее содержание его в земной коре составляет 10⁻²—10⁻¹% по весу. Весьма характерно для брома, что в лабораторных условиях он дает тысячи различных устойчивых соединений с другими элементами, но в земной коре эти вещества не образуются. Известно всего 4 природных минерала, содержащих бром: бромаргирит — AgBr, иодобромит — Ag(Br · J · Cl), эмболит — Ag(Cl · Br) и бромистый аммоний — NH₄Br. Эти минералы рассеяны в горных породах земной коры и нигде не дают значительных скоплений, представляя всего лишь минералогический интерес. Все минералы брома вадозны, т. е. они образуются и существуют только в поверхностном слое коры, в биосфере. В сравнительно больших количествах бром находится в живых организмах, так как многие животные и растения жадно захватывают его. Однако, как указывает В. И. Вернадский (1955), значительная часть земного брома не входит ни в минералы, ни в живое вещество, а рассеяна в виде «следов» в горных породах.

Абсолютные содержания брома в водах зависят от величины минерализации воды. Пресные воды отличаются, как правило, наименьшими количествами брома, колеблющимися от 0,001 до 0,2 мг/л. Сравнительно много брома в водах минеральных источников — до 10—50 мг/л и в водах некоторых соляных озер — до 900 мг/л. Наконец, максимальные из известных среди

вод количества брома обнаружены в рассолах нефтяных месторождений. Так, в нефтяных водах Кавказа, Эмбы и Ферганы брома содержится 100—300 мг/л, в водах Краснокамска, Ишим-бая, Туймазы 500—800 мг/л, а в Верхне-Чусовских городках — до 2000 мг/л.

Бром можно считать геохимическим аналогом хлора, так как пути рассеивания и концентрации у них близки. Однако в природе широко известны процессы, разделяющие хлор и бром. Весьма мощным фактором в смысле разделения хлора и брома является садка солей — галогенез. Вследствие более высокой растворимости природных бромидов по сравнению с хлоридами пласты каменной соли, как правило, обеднены бромом по сравнению с морской водой, тогда как остаточная рапа (маточный рассол), наоборот, обогащена бромом. Известно, что содержание хлора в подземных водах растет пропорционально увеличению минерализации воды. Так же ведет себя и бром, за исключением тех случаев, когда подземные воды выщелачивают пласты и штоки каменной соли. Формирующиеся при этом рассолы отличаются сравнительно очень низкими количествами брома в соответствии с обедненностью солями брома самой соляной залежи.

За последние годы советскими учеными (А. П. Виноградов, 1950; Л. С. Селиванов, 1948) была изучена биогеохимическая роль брома. Оказывается, живое вещество также разделяет хлор и бром, так как хлор этим веществом не ассимилируется, в то время, как бром в каком-то количестве концентрируется некоторыми организмами моря (водорослями, губками, кишечнорастворимыми и др.). Кроме того, бром сорбируется органическим веществом илов, почв и особенно торфами. Форма соединений, в которые бром вступает с органическими веществами, до настоящего времени еще не изучена. Есть предположение, что, например, с торфами бром образует прочные соединения, которые не растворяются водой.

То обстоятельство, что бром ассимилируется живыми организмами и органическим веществом, наводит на мысль, что именно с этим связаны повышенные количества брома в нефтяных водах. Однако до последнего времени непосредственная генетическая связь между бромом и органическим веществом нефти не установлена. Вследствие этого, В. А. Сулин (1946) не считает бром прямым показателем нефтеносности, относя его к числу элементов, характерных для высокоминерализованных и глубокометаморфизованных рассолов, вне зависимости от их связи с нефтями.

Иод относится к числу более рассеянных элементов, чем бром. Его весовое содержание в земной коре составляет 10^{-3} — $10^{-2}\%$. Подобно бром, иод образует сравнительно мало минералов. Как указывает В. И. Вернадский (1955), известно 13 иодсодержащих природных веществ, среди которых можно на-

звать такие, как иодирит — AgJ , иодбромит — $\text{Ag}(\text{Br} \cdot \text{J} \cdot \text{Cl})$, купроиодаргирит — $(\text{AgCu})\text{J}$, маршит — CuJ , лаутарит — CaJ_2O_6 и др. Ни один минерал иода не был найден в земной коре в большом количестве. Все они рассеяны и представляют только минералогический интерес. В очень большом количестве содержится иод в живом веществе и, кроме того, так же как и бром, рассеян в виде «следов» во всех горных породах.

В водах содержание иода в общем очень невелико. В пресных подземных водах он достигает всего лишь сотых и тысячных долей миллиграмма на литр. Однако есть указания, что некоторые весьма умеренно минерализованные воды севера (район Архангельска) содержат иод в количестве до 25—30 мг/л. В морской воде иода — 0,05 мг/л.

В рапе соляных озер иод, как правило, отсутствует. Наиболее богаты иодом воды нефтяных месторождений: в Баку 30—50 мг/л, в Верхне-Чусовских городках — 100—120 мг/л и т. д.

Являясь химическим аналогом хлора и брома, иод в своей миграции резко от них отклоняется, так как одной из примечательных особенностей геохимии иода является связь его с живым веществом, выраженная гораздо более ярко, чем у брома. Благодаря связи иода с живыми организмами в илах и почвах иод присутствует в больших количествах по сравнению с теми породами, на которых эти илы и почвы образуются. Почвы обогащаются иодом из атмосферы, в которую иод попадает при разбрызгивании океанической воды. Из воздуха иод поглощается растениями, переводящими его в почву. В океане и морях илы обогащаются иодом из морской воды также за счет деятельности растений. По данным А. П. Виноградова (1939), наибольшим содержанием иода характеризуются тонкодисперсные илы, в которых присутствуют значительные количества органического вещества. Названный автор указывает на возможность непосредственной связи концентрации иода в водах нефтяных месторождений с процессами накопления его в илах, богатых органическими соединениями. В настоящее время известно, что абсолютные содержания иода в нефтяных водах не зависят ни от химического типа вод, ни от величины их минерализации и, как полагают многие исследователи, исключительно связаны с наличием органического вещества в недрах.

Иод играет большую роль в жизни не только растительных организмов, но и животных и человека. С недостаточностью иода в пище связано тяжелое заболевание щитовидной железы у человека и животных (зоб). Причем иодная недостаточность существенна не в питьевой воде, а значение имеет общее содержание иода в растительной пище в данном регионе. Обычно это бывает в горных странах и районах, где расположены сильно выщелоченные почвы, бедные иодом.

Бор принадлежит к числу рассеянных элементов. Его среднее содержание в земной коре составляет 10^{-2} — 10^{-1} % по весу.

Поставщиками бора служат вулканы и морская вода. При вулканической и поствулканической деятельности соединения бора выносятся на поверхность земли вместе с парами воды (и другими продуктами извержения). Поэтому обычно в районах развития вулканизма горные породы обогащены различными борными минералами, а подземные воды богаты растворенными соединениями бора. Концентраторами бора в морях и океанах служат живые организмы — растительные и животные, которые ассимилируют бор, переводя его в морские илы, и тем самым обогащают бором осадочные породы. Благодаря тому, что многие из природных соединений бора отличаются сравнительно хорошей растворимостью, они легко выщелачиваются водами из пород.

В пресных подземных водах содержание бора составляет тысячные и десятитысячные доли миллиграмма на литр. В морях количество бора не поднимается выше 5—6 мг/л. Десятками и сотнями миллиграммов на литр измеряется бор в некоторых соляных озерах. Довольно много бора в водах нефтяных месторождений, причем особенно много в щелочных водах, где бор составляет иногда сотни миллиграммов в литре. Весьма обогащены бором воды некоторых минеральных источников. В тех из них, которые располагаются в районах молодого и третичного вулканизма, количество бора достигает 1—2 г/л.

Одной из примечательных геохимических особенностей бора является его связь с живым веществом. За последнее время выявилась весьма важная биохимическая роль бора. Без бора не прорастают пыльцевые трубки растений. Поэтому сейчас довольно широко применяются борные удобрения.

Фосфор сравнительно широко распространен в земной коре, составляя в ней 0,1 % по весу. Однако в водах он содержится в ничтожных количествах вследствие низкой растворимости его соединений и поглощения их живыми организмами. Фосфор присутствует в водах главным образом в виде ионов HPO_4^{2-} , в меньшей степени в виде H_2PO_4^- и PO_4^{3-} . Какая-то часть фосфора находится в водах в составе органического вещества как в растворенном, так и во взвешенном состоянии.

Содержание различных соединений фосфора составляет обычно сотые и десятые доли миллиграмма на литр и лишь в некоторых минеральных водах достигает единиц и даже десятков миллиграммов на литр. Несмотря на столь незначительные количества, содержание фосфора является весьма важным фактором, особенно в поверхностных водах, так как наличие фосфора зачастую определяет возможность развития растительной жизни в том или ином водоеме. Повышенное коли-

чество фосфора в водах иногда указывает на их загрязнение, так как соединения фосфора относятся к числу продуктов разложения сложных органических соединений. Формы нахождения фосфора в природных водах и распространенность фосфора в различных группах вод в настоящее время изучены недостаточно.

Мышьяк относится к числу рассеянных элементов земной коры. Количество его составляет 10^{-5} — $10^{-4}\%$ по весу. Весьма плохо изучены мышьяковистые соединения в водах. Имеются указания, что количество мышьяка в них выражается величинами порядка $n10^{-6}$ — $n10^{-8}$ г/л, в редких случаях достигая 10^{-3} г/л. Наибольшее число определений мышьяка в водах выполнено для минеральных источников. Мышьяк присутствует в них в виде ионов мышьяковой кислоты — HAsO_4'' . Максимальные из зафиксированных количеств мышьяка доходят до 40 мг/л (минеральные источники Южного Тироля). На Кавказе в источниках Нахичевани содержание мышьяка составляет в 17 мг/л, причем в районе около выхода источника отмечаются жилы реалгара и аурипигмента. Источником мышьяка в породах, почвах и водах являются магматические сульфиды и железные руды. При образовании осадочных пород мышьяк также извлекается из морской воды осадками гидроокисей и сульфидами железа. Другим немаловажным источником мышьяка следует считать привнос его из атмосферы, куда мышьяк попадает в результате загрязнения окружающего воздуха дымами промышленных предприятий, ведущих плавку из природных сульфидов.

Фтор. Фтор рассеян в земной коре, однако менее, чем мышьяк. Содержание его составляет 10^{-2} — $10^{-1}\%$ по весу земной коры. За последнее время фтор подвергнут весьма широкому изучению в водах, так как выявилась большая роль его в жизни человека. Оказалось, что слишком малые (менее 0,01 мг/л) содержания фтора в питьевых водах обуславливают заболевание зубов (кариоз). Наоборот, повышенные количества его (более 1,5 мг/л) приводят к разрушению зубной эмали (флюороз).

Содержание фтора в воде рек, озер и артезианских скважин колеблется в сравнительно узких пределах — 0,04—0,3 мг/л. В некоторых минеральных источниках количество фтора поднимается до 2—3 мг/л (Карлсбад), а в источниках Аахена достигает огромной цифры в 31,8 мг/л.

Исследования показали, что фтор, подобно иоду и бром, аккумулируется живым веществом, но накопление его происходит в виде труднорастворимого соединения — фторида кальция. Имеются указания, что нефтяные воды характеризуются повышенным содержанием фтора, что, по-видимому, связано с аккумуляцией его живыми организмами, дающими начало нефтям. Однако роль, значение и условия накопления фтора

в нефтяных водах в настоящее время почти совершенно неизучены.

Главным минералом, концентрирующим фтор в изверженных породах (габбро, базальтах, нефелино-сиенитах), является апатит. При разрушении перечисленных пород фтор переходит в почвы и воды. Кроме того, одним из существенных источников фтора следует считать вулканические кислые дымы, содержащие большие количества фтора. Именно поэтому во всех районах недавнего и современного вулканизма все породы, почвы, воды характеризуются заметно повышенным количеством фтора. С этим связано заболевание зубной эмали у людей и животных, особенно после извержений.

Медь относится к числу рассеянных элементов, ее среднее содержание в земной коре составляет 10^{-2} — 10^{-1} % по весу. В подземных водах медь изучена плохо. Однако в связи с выявившейся за последнее время возможностью поисков месторождений меди и других тяжелых металлов гидрохимическими методами распространение ее в подземных и поверхностных водах сейчас подвергается тщательному изучению. Количество меди в водах лимитируется величиной рН. Медь становится неустойчивой и выпадает из растворов уже при $\text{pH}=5,3$. Поэтому в водах, имеющих нейтральную или близко к нейтральной реакцию, содержание меди выражается весьма малыми величинами, порядка 10^{-4} — 10^{-6} г/л. По данным А. А. Бродского (1957), медь относится к числу рассеивающихся компонентов в подземных водах из-за своей неустойчивости в водных растворах. Повышенные и высокие ее содержания наблюдаются лишь в непосредственной близости от меднорудных месторождений. В кислых рудничных водах количество меди может составлять десятки и сотни миллиграммов на литр. При удалении от рудного тела благодаря взаимодействию вод с вмещающими породами происходит резкое уменьшение кислотности воды, что приводит к выпадению меди из раствора. Однако все же и в некотором удалении от рудного тела количество меди сохраняется повышенным по сравнению с содержанием ее в водах окружающего фона. Другими словами, вокруг рудного тела создаются так называемые ореолы рассеяния — площади, характеризующиеся повышенным (против нормального, фоновое) содержанием меди (или других каких-либо металлов, которые входят в состав рудного тела). Как указывает А. А. Бродский (1957), в ореолах рассеяния количество меди измеряется десятками, а иногда сотыми и тысячными долями миллиграмма на литр. Ореолы рассеяния меди распространяются на 0,5—1 км от рудного тела.

Формирование нормального гидрохимического фона и образование ореолов рассеяния меди с аномальными ее содержаниями в подземных водах зависит от многих причин. По данным А. А. Бродского, увеличение активности водообмена влечет

за собой понижение аномальных и фоновых содержаний меди. При повышении минерализации воды количество меди в водах падает и различия между аномальными и фоновыми содержаниями в значительной степени стираются. Обогащение подземных вод органическим веществом повышает устойчивость меди в воде и тем самым способствует лучшему сохранению аномальных ее содержаний.

Свинец более рассеян в земной коре, чем медь. Его среднее содержание выражается величиной 10^{-3} — $10^{-2}\%$ по весу. Условия миграции свинца в водах аналогичны таковым для меди. Как указывает А. А. Бродский (1957), количество свинца в подземных водах обычно ниже, чем меди, по-видимому, потому, что и в породах весовой процент содержания свинца почти в 10 раз меньше, чем меди. Свинец относится к числу рассеивающихся компонентов в подземных водах из-за своей неустойчивости в водных растворах. Ореолы рассеяния свинца не превышают обычно 50—100 м от рудного тела. Величина повышенных содержаний свинца в ореолах составляет тысячные и сотые, очень редко десятые доли миллиграмма на литр. При повышенной минерализации воды (выше 1 г/л) в результате процессов соосаждения свинец выпадает из подземных вод в осадок и сорбируется горными породами.

Цинк по распространенности в земной коре принадлежит к той же декаде, что и свинец. Его среднее содержание составляет 10^{-3} — $10^{-2}\%$ по весу. По особенностям миграции в водах А. А. Бродский относит цинк к числу накапливающихся компонентов, так как он характеризуется сравнительной устойчивостью в водных растворах. Цинк довольно широко распространен в подземных водах. При рН около 7 количество его колеблется в пределах от $n \cdot 10^{-6}$ до $3 \cdot 10^{-3}$ г/л. Ореолы рассеяния цинка достигают 2—2,5 км от рудного тела. Величина повышенных содержаний цинка в ореолах рассеяния составляет десятые и сотые доли миллиграмма на литр. Как указывает А. А. Бродский, при повышении активности водообмена содержание цинка в водах не всегда уменьшается, часто происходит лишь его перераспределение в воде. Большая устойчивость и большая длина пути миграции цинка в водах, а также наличие хорошо выраженных вторичных ореолов рассеивания цинка в породах приводят к тому, что повышенные его содержания в водах могут располагаться на значительном расстоянии от рудных тел (5—7 км). В водах с относительно высокой минерализацией условия миграции цинка значительно ухудшаются.

Молибден. По распространенности в земной коре молибден принадлежит к той же декаде, что и цинк и свинец. Среднее содержание его составляет 10^{-3} — $10^{-2}\%$ по весу. А. А. Бродский относит молибден к числу нерассеивающихся в подземных водах, так как для него характерно образование четких и

устойчивых ореолов относительно повышенных содержаний вокруг рудного тела и почти полное отсутствие относительно повышенных содержаний, не связанных с влиянием рудного тела. Количество молибдена в грунтовых водах составляет от $n \cdot 10^{-6}$ до $9 \cdot 10^{-3}$ г/л. Величины повышенных содержаний молибдена в ореолах рассеяния могут достигать единиц и первых десятков миллиграммов на литр. Как указывает А. А. Бродский, увеличение минерализации воды на условия миграции молибдена, по-видимому, не влияет. Можно предполагать, что миграционная способность молибдена ухудшается в восстановительной среде.

Уран относится к числу радиоактивных элементов. По распространенности он стоит в той же декаде, что и свинец, медь и молибден, т. е. его весовое содержание в земной коре составляет 10^{-3} — $10^{-2}\%$. Уран хорошо мигрирует в окислительной обстановке. В верхних частях земной коры под действием свободного кислорода широко протекают процессы окисления и происходит переход урана из первичных и частично вторичных минералов в подземные воды. В результате этого около урановых месторождений и рудопроявлений, омываемых подземными водами, образуются водные ореолы рассеяния, обогащенные ураном, а также радоном, радием и другими компонентами, спутниками урана. В подземных водах зоны активного водообмена, не встречающих на своем пути урановых руд, содержание урана составляет 10^{-7} — 10^{-6} г/л, реже 10^{-5} г/л и лишь в исключительных случаях 10^{-4} г/л. В ореолах рассеяния количество урана поднимается до 10^{-4} — 10^{-3} г/л и очень редко до 5 — 10^{-1} г/л.

Выяснено, что на содержание урана в водах в значительной мере влияет климат. Фоновое его количество возрастает в направлении от областей с влажным климатом к областям с более сухим климатом.

МИКРООРГАНИЗМЫ

Общая характеристика

Бактериальный мир обладает огромной массой. Так, некоторые подсчеты показывают, что в 1 км^3 морской воды содержится до 500 т бактериального вещества. Размеры бактерий (микробов) измеряются тысячными, десятитысячными, а иногда и сотысячными долями миллиметра. Большинство микробов — одноклеточные организмы. Однако встречаются отдельные виды микроорганизмов, например нитчатые бактерии, состоящие из значительного количества клеток. Благодаря своим малым размерам микробы легко проникают в мельчайшие трещины, щели и поры и переносятся с частицами пыли на далекое расстояние. Микробы в благоприятных условиях исключительно быстро раз-

множаются (через 20—30 минут). Большинство из них размножается делением. Микробы могут существовать в довольно широких температурных пределах — от нескольких градусов ниже нуля до 85—90° выше нуля. Они перерабатывают большое количество органического материала. Пищеварительными органами не обладают, поэтому процесс усвоения питательных веществ у них происходит путем осмоса через всю клеточную поверхность. Питательными веществами для бактерий могут служить только растворимые в воде органические соединения (слюзы, сахара, спирты), которые извлекаются бактериями при разложении органических остатков.

Среди бактерий, способных разлагать органические вещества, различают аэробные и анаэробные бактерии. Первые живут и развиваются только при наличии свободного кислорода, который используется ими для дыхания. Вторые, т. е. анаэробные, бактерии живут при отсутствии или при ограниченном доступе свободного кислорода, и необходимый для них кислород черпают из кислородсодержащих органических соединений (например, углеводов) или из минеральных солей — нитратов, сульфатов и пр.

Аэробные условия характерны для поверхности суши, для речных и озерных водоемов, а также и для неглубоких морей. В аэробных условиях животные и растительные остатки почти полностью разлагаются до газообразных веществ и до растворимых в воде соединений. Из газообразных веществ в аэробных условиях образуются: CO_2 , NH_3 , H_2S и пр. Газы аэробных процессов, возникая близ поверхности земли, сразу же поступают в атмосферу, не давая сколько-либо заметных скоплений в земной коре.

Анаэробная бактериальная деятельность протекает в застойных водных бассейнах — болотах, озерах, лиманах, на дне глубоких морей, в толще осадочных пород ниже зоны аэрации. Основными газообразными продуктами анаэробного разложения органического вещества являются следующие: CH_4 , H_2 , CO_2 в меньшей степени NH_3 , N_2 , H_2S , O_2 . В настоящее время считается доказанным, что из углеводородных газов анаэробные бактерии способны производить только метан. Такие газы, как этан, пропан и бутан, бактериями не продуцируются; их образование связано с более сложными процессами, идущими в присутствии жидких углеводородов (т. е. нефти). Следует учитывать, что между аэробными и анаэробными бактериями нет резкой разницы. Различие между ними определяется лишь предельными концентрациями кислорода, при которых могут существовать те или иные бактерии.

Микроорганизмы могут использовать различные соединения углерода для своей жизнедеятельности. В зависимости от этого микроорганизмы делятся на три группы: гетеротрофы, автотрофы и мезотрофы. Гетеротрофы развиваются преимущественно за

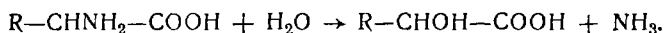
счет готового органического вещества (белка, углеводов и пр.). Они не способны потреблять для построения своего тела углерод и уголекислоту в процессах фотосинтеза или хемосинтеза. Автотрофы — это организмы, использующие в качестве единственного источника углерода уголекислоту. Они способны окислять некоторые неорганические соединения (серу, аммиак, нитриты, водород), используя выделяющуюся энергию для синтеза нужного им органического вещества. Мезотрофы — это бактерии, которые могут развиваться как за счет окисления неорганического вещества, так и за счет использования готовых органических соединений.

Характеристика жизнедеятельности некоторых физиологических групп микроорганизмов

Микроорганизмы играют исключительно важную роль в процессах преобразования химического состава подземных вод. Исследования последних лет показали, что микроорганизмы способны развиваться как в неглубоких грунтовых водах, так и в водах, циркулирующих на глубинах 1000 и более метров. До настоящего времени, однако, состав и распределение микроорганизмов в подземных водах изучены весьма слабо. Имеющиеся микробиологические данные относятся главным образом к водам районов нефтяных месторождений. Но и для этих вод еще пока мало известна связь бактерий с солевым и газовым составом, с условиями залегания вод в структурах, с удаленностью от контура нефтегазоносности и т. д. Особенно плохо изучены микроорганизмы подземных вод не нефтеносных территорий.

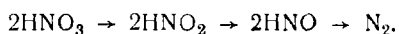
В зависимости от характера биохимических процессов, вызываемых микроорганизмами, и в зависимости от состава участвующих при этом веществ микроорганизмы подразделяются на ряд физиологических групп. Исследованиями советских и зарубежных микробиологов в подземных водах и нефтяных пластах установлены разнообразные группы бактерий, среди которых наиболее важное значение имеют следующие группы.

Аммонификаторы — бактерии, продуцирующие аммиак за счет разложения органических веществ животного и растительного происхождения, содержащих в своем составе белок. В результате гидролитического расщепления конечного продукта распада белковых веществ — аминокислот происходит выделение аммиака. Реакция идет по схеме



Аммонификаторы способны развиваться как в аэробных, так и в анаэробных условиях. Широким развитием аммонификаторы пользуются в различных поверхностных водоемах, известны в грунтовых водах, где благодаря их жизнедеятельности иногда накапливаются значительные количества аммонийных солей.

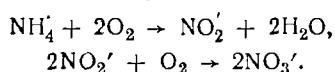
Денитрификаторы — бактерии, разлагающие нитраты и нитриты с выделением свободного азота. Реакция идет по схеме



Денитрифицирующие бактерии развиваются главным образом в анаэробных условиях. Известно, что большая часть видов этих бактерий является гетеротрофными организмами: они потребляют в процессе своей жизнедеятельности различные углеводороды — битумы, керосин, парафин и пр. Однако существуют и автотрофные формы, использующие углерод неорганических соединений и окисляющие серу и сероводород до сульфатов при одновременном восстановлении нитратов и нитритов до свободного азота. Денитрификаторы известны в подземных водах как районов нефтяных месторождений, так и в других группах подземных вод в зонах активного и затрудненного водообмена. В результате их жизнедеятельности может появляться так называемый безаргонный (биогенный) азот в растворенных газах подземных вод и редуцируются нитраты и нитриты.

В поверхностных водоемах денитрифицирующие бактерии распространены слабо; встречаются они главным образом в таких водоемах, где создаются застойные, анаэробные условия. Широко известны денитрификаторы в заболоченных или сильно уплотненных почвах. Здесь они производят вредную для сельского хозяйства работу по разрушению азотнокислых солей.

Нитрификаторы — бактерии, окисляющие аммиак до нитритов или нитратов. Реакции идут по схеме



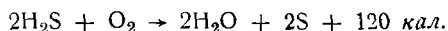
Нитрификаторы являются аэробными автотрофными микроорганизмами. Реакции нитрификации проходят с выделением энергии. Эту энергию бактерии используют для синтеза, необходимого для их жизнедеятельности органического вещества. Нитрификаторы встречаются в поверхностных водоемах и неглубоких горизонтах грунтовых вод, где с их деятельностью связано появление ионов NO_2^- и NO_3^- . Широким распространением они пользуются в почвах, в которых обуславливают весьма важный для сельского хозяйства процесс образования селитры. Для оптимальной жизнедеятельности нитрификаторов в почве необходима достаточная влажность ее, определенное количество солей кальция (так как соли кальция связывают образующуюся азотную кислоту) и свободный доступ воздуха.

Азотфиксаторы — бактерии, связывающие свободный азот воздуха, переводящие его в NH_3 . Азотфиксаторы относятся к числу аэробных и анаэробных автотрофных микроорганизмов. Наиболее хорошо эти микроорганизмы изучены в почвах. К числу азотфиксаторов относятся азотобактер и так называемые клубеньковые бактерии, которые развиваются в корнях (клубень-

ках) бобовых растений. Азотобактер известен в небольшом количестве в водах некоторых поверхностных водоемов.

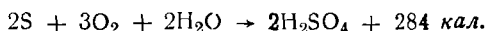
Тионовые бактерии и серобактерии — это микроорганизмы, окисляющие сероводород с образованием свободной серы, а серу до сульфатов. Окисление сероводорода производят серобактерии (бесцветные и пурпурные), являющиеся аэробными, автотрофными формами, использующими для своей жизнедеятельности энергию, выделяющуюся при реакции окисления H_2S .

Реакция идет по схеме

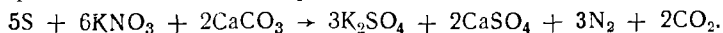


Серобактерии пользуются широким развитием в таких озерах и поверхностных водоемах, где в глубинных слоях воды имеется сероводород. Часто на верхней границе распространения сероводорода наблюдается массовое развитие серобактерий и этот слой воды приобретает розовый цвет.

Тионовые бактерии окисляют серу до серной кислоты. Относятся они к аэробным и анаэробным автотрофным микроорганизмам. Процесс окисления серы в аэробных условиях идет по схеме



При отсутствии свободного кислорода тионовые бактерии могут черпать его за счет нитратов



Распространение тионовых бактерий в водах изучено слабо. Известно, что бактерии эти широко развиты в озерах вулканического происхождения и обнаружены в бескислородной зоне Черного моря.

Десульфатизирующие бактерии — это микроорганизмы, с жизнедеятельностью которых связаны процессы восстановления сульфатов и образования сероводорода. Десульфатизирующие бактерии относятся к числу анаэробных форм. Среди них есть виды, являющиеся типичными гетеротрофами, развивающимися за счет окисления органических веществ, и автотрофы, черпающие энергию для хемосинтеза необходимого им органического вещества за счет окисления молекулярного водорода. В обоих случаях кислород потребляется этими бактериями из сульфатов, восстанавливающихся до H_2S .

Как показали исследования, десульфатизирующие бактерии весьма неприхотливы. Они обладают способностью, используя кислород сульфатов, окислять соли жирных кислот, аспаргин, пептон, глюкозу, клетчатку, органические углеводороды, воск, некоторые составные части нефти, нафталин и т. д.

Десульфатизирующие бактерии распространены в пресных и соленых поверхностных водоемах, в грунтовых водах, в почвенных отложениях. Наиболее характерны и более или менее хорошо изучены эти бактерии в водах нефтяных месторождений.

Исследования показали,⁵ что интенсивное развитие десульфатирующие микроорганизмы имеют в водах нефтегазоносных структур, относящихся к числу гидрогеологически полураскрытых или даже открытых. На материалах нефтеносных районов Второго Баку и Ферганы выявилось, что десульфатирующие бактерии присутствуют, как правило, в водах, приуроченных к нефтяным пластам или газовым залежам. Они распространены как в контуре газонефтеносности, так и в приконтурной зоне на расстоянии до 500 м от контура. В водах не нефтегазоносных отложений сульфатвосстанавливающие бактерии встречаются реже. Однако они были обнаружены и на заведомо не нефтегазоносных площадях (например, в водах кембрийских отложений Ленинградской области).

Экспериментальные исследования показали,⁶ что десульфатирующие бактерии не нефтеносных районов неспособны развиваться на средах, где единственным источником углерода являются высшие жидкие углеводороды (например, нонан). В то же время десульфатирующие бактерии нефтеносных территорий интенсивно развиваются за счет высших жидких углеводородов. По-видимому, эти виды десульфатирующих бактерий могут быть использованы в качестве поискового показателя на нефть.

В подземных водах, содержащих десульфатирующие бактерии, обычно в составе газа присутствует сероводород. Однако H_2S может и не сохраниться в свободном виде. Известно, что в песчано-глинистых отложениях, которые всегда богаты солями и окислами железа, сероводород связывается, образуя пирит и другие сульфиды. Поэтому в песчано-глинистых породах подземные воды, даже весьма богатые сульфатвосстанавливающей микрофлорой, могут быть бессероводородными. Гораздо лучше H_2S сохраняется в подземных водах карбонатных пород, так как породы эти беднее соединениями железа по сравнению с песчано-глинистыми толщами.

Бактерии, окисляющие водород. В эту группу входят автотрофные микроорганизмы, способные окислять водород до воды в аэробных условиях, используя для этого кислород воздуха, или в анаэробных условиях за счет кислорода высокоокисленных неорганических соединений (сульфатов, нитратов, CO_2 и пр.). Водородокисляющие бактерии встречаются в грунтовых и в более глубоких подземных водах, а также в осадочных толщах, содержащих газо-нефтяные залежи. С жизнедеятельностью этих микроорганизмов, по-видимому, связано отсутствие водорода в природных газах земной коры.

⁵ Л. Е. Крамаренко. Состав и распределение микроорганизмов в подземных водах и их поисковое значение. Вопросы нефтепоисковой гидрогеологии. Госгеолтехиздат, 1956.

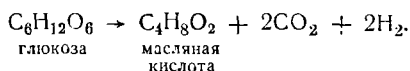
⁶ Л. Е. Крамаренко (1956), Г. А. Могилевский (1953).

Бактерии, разрушающие углеводороды. К этой группе относится большое количество микроорганизмов. Процессы разрушения углеводородов протекают в аэробных и анаэробных условиях. В анаэробных они менее интенсивны и изучены плохо. В аэробных условиях легко разрушаются почти все углеводороды, как предельные, так и непредельные, с образованием, в качестве конечных продуктов, CO_2 и H_2O . Среди бактерий описываемой группы наиболее важное значение в нефтяной геологии имеют бактерии, окисляющие газообразные углеводороды, — метан, этан, пропан и др. Особенно широко в природе распространены метаноокисляющие бактерии, обнаруженные в поверхностных водах, в грунтовых и более глубоких подземных водах как нефтеносных, так и не нефтеносных районов.

Бактерии, продуцирующие углеводороды. К этой группе также относится большое количество микроорганизмов. Процесс образования углеводородов при участии микроорганизмов может идти как за счет разложения органического вещества (гетеротрофные формы), так и за счет синтеза углеводородов из CO_2 и H_2 (автотрофные формы). К первой группе относятся, например, бактерии, разлагающие клетчатку. Это анаэробные микроорганизмы, разлагающие клетчатку с выделением метана, углекислоты и водорода. Такие бактерии известны в поверхностных водах (в придонных слоях глубоких водоемов), в подземных водах и в почвенных отложениях. В качестве примера бактерий второй группы можно указать на метанпродуцирующие организмы, широко распространенные в неглубоких грунтовых водах, в водах загрязненных колодцев и скважин. Они продуцируют метан, синтезируя его из CO_2 и H_2 , получающихся при разложении различных органических соединений.

Бактерии, разлагающие углеводы. К ним относятся организмы, вызывающие так называемые процессы брожения таких веществ, как сахара, крахмал, клетчатка и пр. Примером бактерий этой группы могут служить бактерии маслянокислого брожения, которые в процессе своей жизнедеятельности разлагают глюкозу (сахар) на масляную и уксусную кислоты. При этом выделяется углекислота и водород.

Реакция идет по схеме

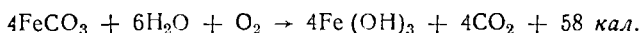


Бактерии маслянокислого брожения являются гетеротрофными анаэробными формами. Так как в процессе их жизнедеятельности образуются органические кислоты, CO_2 и водород, они оказывают большое влияние на формирование химического и газового состава подземных вод. Однако в водах эти бактерии изучены чрезвычайно слабо.

К группе микроорганизмов, разрушающих углеводы, относятся бактерии уксуснокислого, молочного брожения и прочие, в подземных водах почти совсем не изученные.

Бактерии, развивающиеся на МПБ и МПА, — сюда объединены микроорганизмы, способные развиваться на белковых средах — мясо-пептонном бульоне (МПБ) и мясо-пептонном агаре (МПА). На МПА и МПБ вырастают бактерии с разнообразными биохимическими свойствами, способные усваивать белковые и другие органические вещества. Количественный учет бактерий на МПА (МПБ) дает общее представление о микробиологической заселенности исследуемого объекта (подземных вод, почвы и пр.).

Железобактерии — это микроорганизмы, использующие в процессе своей жизнедеятельности энергию, освобождающуюся при окислении закисного железа в окисное. Реакция идет по схеме



Железобактерии относятся преимущественно к числу автотрофных аэробных организмов. Однако среди них есть и гетеротрофные формы, которые усваивают в процессе своей жизнедеятельности органическое вещество гуматов железа, осаждая освобождающееся при этом железо на своей поверхности. Железобактерии широко распространены в болотных водах, неглубоких грунтовых водах и водах некоторых озер. В последних в результате жизнедеятельности бактерий идет процесс образования и накопления железных руд.

Роль микроорганизмов в круговороте некоторых элементов

Бактерии играют весьма важную роль в круговороте таких элементов, как сера, азот, углерод и др. В процессе своей жизнедеятельности бактерии минерализуют многие органические соединения, превращая находящиеся в них компоненты в водно-растворимое состояние. Другие бактерии, наоборот, переводят элементы неорганических солей в органическое вещество, идущее на построение их тела. Водная оболочка Земли является той средой, в которой протекает подавляющее число микробиологических реакций. Наиболее изучена роль микроорганизмов в круговороте перечисленных выше элементов для поверхностных водоемов и озер. Работы С. И. Кузнецова (1952) показали, что присутствие и размножение бактерий в воде озер зависит от общего количества органического вещества в воде, от природы этого вещества, легкости его разрушения, наличия минеральных солей, степени аэрации, температуры, солености, реакции воды, наличия антибиотических веществ и пр.

По С. И. Кузнецову, схема круговорота серы, азота и углерода в озерах может быть представлена следующим образом.

Сера поступает в озера извне в виде сульфатов, вместе с поверхностными или подземными водами. В воде озера сульфаты потребляются фитопланктоном и при этом сера превращается в S'' (белок). При отмирании фитопланктона в илу под влиянием микроорганизмов идут процессы разложения белка и высвобождения серы в виде H_2S . В водоемах, где много SO_4'' и имеются соответствующие условия, H_2S образуется также и за счет процессов восстановления сульфатов десульфатизирующими бактериями. Сероводород частично остается законсервированным в илу в виде сульфидов, но какая-то часть его поступает в верхние слои воды, где H_2S окисляется при участии серобактерий и тионовых бактерий сначала до S , а затем и до SO_4'' и вновь поступает в круговорот.

Азот в озера поступает с поверхностным и подземным стоком в виде аммиачных солей и нитратов. Эти формы азота легко усваиваются фитопланктоном и бактериальным населением озера и переводятся ими в белок. Азот, кроме того, фиксируется из воздуха некоторыми сине-зелеными водорослями и микробами (азотобактер) и тоже превращается в белок. Белковый азот при отмирании организмов опускается на дно, поступая в донные отложения. В илу, главным образом в анаэробных условиях, идет минерализация белка; под влиянием микроорганизмов — аммонификаторов и денитрификаторов образуются NH_3 и N_2 , вновь включающиеся в круговорот.

Углерод поступает в озера в виде CO_2 и карбонатных и гидрокарбонатных солей. В процессе фотосинтеза эти соединения переходят в тела фитопланктона и высшей водной растительности. После отмирания планктона и растительности в верхних слоях воды они частично подвергаются аэробному распаду с выделением CO_2 и образованием так называемого «водного гумуса». Последний весьма устойчив и после коагуляции уходит в неразложившемся состоянии на дно, образуя один из компонентов органического вещества ила. Большая же часть растительных остатков и фитопланктона опускается на дно и здесь, в илу, в анаэробных условиях распадается с выделением CH_4 и CO_2 . Метан в верхних слоях воды окисляется до CO_2 , который вновь включается в круговорот.

Микроорганизмы в различных зонах литосферы

Микроорганизмы для своей жизнедеятельности нуждаются в органическом веществе, некоторые нуждаются в атмосферном кислороде, некоторые черпают кислород за счет источников минерального питания — веществ, содержащих азот, фосфор, серу, железо и пр. Для развития микроорганизмов нужна влага, определенный температурный режим; на деятельность микроорганизмов оказывает влияние концентрация водородных ионов, соленость воды, состав солей и пр. Соотношение указанных вы-

ше физико-химических условий оказывается неодинаковым как для различных климатических и географических зон, так и в разрезе земной коры. В разрезе земной коры сравнительно четко выделяются три микробиологических зоны, отличающиеся друг от друга по характеру, численности микробиологического населения и по специфике биохимической деятельности этого населения.

Верхняя зона почвенных отложений является наиболее богатой как по числу бактерий, так и по разнообразию отдельных физиологических групп. Зона эта характеризуется наличием ныне происходящих биохимических процессов разложения содержащихся в почве органических веществ. Глубина распространения почвенной зоны от 0,5 до 1,5—3 м.

Ниже почвенной зоны залегает так называемая зона выветривания. Она характеризуется той или иной степенью аэрации слагающих ее пород. Бактериальное население этой зоны довольно многочисленно, наряду с аэробными формами здесь присутствуют и анаэробные бактерии. Мощность этой зоны измеряется десятками, а иногда и сотнями метров.

Самая нижняя глубинная зона отличается сравнительной бедностью бактериального населения. Здесь распространены преимущественно анаэробные формы, принадлежность которых к той или иной физиологической группе определяется характером органических соединений, захороненных на глубине, и наличием необходимых минеральных соединений.

Применительно к подземным водам исследования⁷ по Второму Баку, Фергане, Ленинградской области и другим показали, что подземные воды, циркулирующие в открытых структурах, наиболее обильно заселены и содержат весьма богатую по разнообразию физиологических групп микрофлору. Здесь встречаются как аэробные, так и анаэробные формы. В водах полураскрытых структур развиваются преимущественно анаэробные формы бактерий (например, десульфатизирующие микроорганизмы). Подземные воды структур, гидрогеологически закрытых, большей частью отличаются бедностью микробным населением.

МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ВОДЫ

Минерализация воды это суммарное содержание в ней растворенных веществ. В подземных водах минерализация изменяется в широких пределах, от десятков миллиграммов на литр до нескольких сотен граммов на килограмм. В зависимости от величины минерализации подземные воды разделяются на следующие группы:

⁷ Л. Е. Крамаренко. Состав и распределение микроорганизмов в подземных водах и их поисковое значение. Вопросы нефтепоисковой гидрогеологии. Госгеолтехиздат, 1956.

- 1) воды пресные, с минерализацией менее 1 г/л;
- 2) воды солоноватые, с минерализацией от 1 до 10 г/л;
- 3) воды соленые, с минерализацией от 10 до 50 г/кг;
- 4) воды рассоленные, с минерализацией больше 50 г/кг.

Обычно внутри каждой из групп производят еще более дробное деление. Выбор размера интервалов зависит от детальности имеющихся аналитических данных и целей исследования.

Минерализация относится к числу весьма важных величин, дающих возможность в первом приближении судить об общем химическом облике воды. Известно, что одним из основных фак-

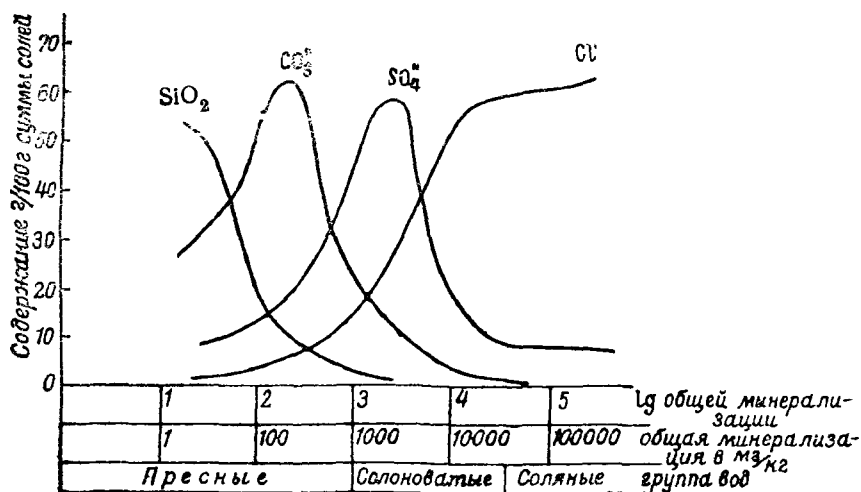


Рис. 1. Смена роли отдельных анионов в формировании солевого остатка различно минерализованных вод.

торов, определяющих роль элементов в формировании химического состава вод, является растворимость различных соединений этих элементов. Растворимость обуславливает количество и устойчивость данного элемента в растворенном состоянии. Различные сочетания главных компонентов химического состава воды имеют неодинаковую растворимость, поэтому для разных по степени минерализации вод характерен неодинаковый химический состав.

Весьма интересная работа, проведенная М. Г. Валяшко (1955) по изучению роли отдельных компонентов в водных растворах в зависимости от минерализации воды, позволила ему выявить некоторые общие закономерности в распределении этих компонентов. Особенно наглядной оказалась зависимость количества аниогенных компонентов от величины общей минерализации. Как видно из рис. 1, заимствованного у М. Г. Валяшко, для пресных вод очень слабой минерализации характерными анионами являются SiO_2 , CO_3 и HCO_3 . По мере роста минера-

лизации вследствие плохой растворимости углекислых и кремневых кальциевых и магниевых солей они уступают первое место $\text{SO}_4^{''}$. Сульфатный ион при еще большем повышении минерализации уступает место Cl' , образующему как со щелочными землями, так и со щелочами хорошо растворимые соединения. Для катионогенных компонентов такой ряд установить оказалось труднее, так как Ca, Mg, Na и K характерны для природных вод всех степеней минерализации. Особенно мало меняет свою относительную роль в формировании солевого состава вод магний,

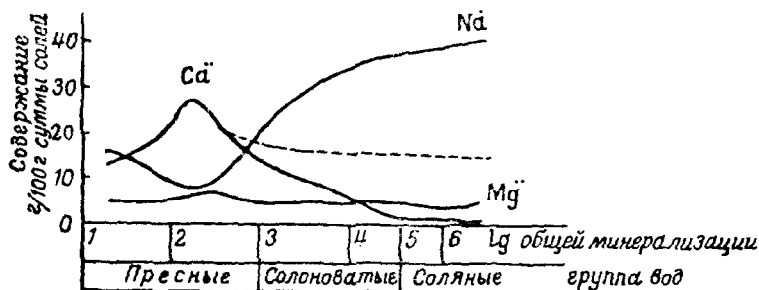


Рис. 2. Обобщающие кривые роли отдельных главных катионов в формировании солевого остатка природных вод.

который образует с анионогенными компонентами, постепенно сменяющими друг друга по мере возрастания общей минерализации, более или менее одинаково растворимые соединения. Кальций и натрий ведут себя несколько определеннее: кальций является главным компонентом маломинерализованных вод, натрий преобладает в водах соленых; нарастание его следует за хлором (рис. 2).

КОНЦЕНТРАЦИЯ ВОДОРОДНЫХ ИОНОВ

Концентрацию водородных ионов выражают в виде логарифмов, взятых с обратным знаком, и обозначают символом pH. Следовательно, $\text{pH} = -\lg(\text{H}^+)$. И кислую, и щелочную реакцию выражают концентрацией водородных ионов, так как их легче определять, чем концентрацию ионов гидроксильных. При $\text{pH} = 7$ реакция воды нейтральная, при pH менее 7 реакция кислая, при pH более 7 — щелочная.

Величина pH в подземных водах зависит от содержания в них различных форм угольной кислоты, от присутствия органических кислот, газов, микроорганизмов, от гидролиза солей и т. д. Большинство природных вод имеет pH в пределах от 6 до 8,5. Повышенной кислотностью (pH ниже 6) характеризуются болотные, рудничные воды и воды некоторых минеральных источников. Щелочные воды встречаются в районах, где распро-

странены изверженные породы и солонцеватые разности осадочных пород, а также типичны для некоторых нефтяных месторождений. Щелочной реакцией нередко обладают высокоминерализованные грунтовые воды засушливых территорий, где значение рН может достигать 9—10.

Для понимания химических процессов, протекающих в подземных водах, величина рН имеет большое значение. Она обусловлена взаимодействием растворенных солей, газов и микроорганизмов и служит критерием возможности существования в водных растворах многих компонентов (CO_2 , H_2S , HCO_3' , CO_3'' , SiO_2 , тяжелых металлов и пр.).

ГЛАВА ВТОРАЯ

ОТБОР ПРОБ ГАЗА, ВОДЫ И ПОРОД

ОТБОР ПРОБ ГАЗА

Газопроявления на земной поверхности могут быть либо в виде сухих струй, либо в виде газов, выделяющихся вместе с водой или с нефтью. Газы, связанные с водой и нефтью, могут находиться в жидкости в растворенном или в спонтанном состоянии. Среди перечисленных газопоявлений наибольшее значение по распространенности имеют газы, связанные с водой. Так, в Советском Союзе из зарегистрированных до настоящего времени выходов природного газа около 80% относится к группе газов, выделяющихся из раствора в воде.

При отборе проб газа необходим замер дебита газа, температуры газа и дебита воды (если газ выделяется вместе с водой). Под дебитом понимают количество свободного газа, выделяющегося в единицу времени. Выражают дебит обычно в *л/сек* или *м³/сутки*. Замеряется дебит газа или простейшим объемным способом — по скорости заполнения сосуда определенной емкости или различными приборами (анемометром, трубкой Пито, шайбным измерителем и т. д.).

Температура газа измеряется с целью нахождения поправки на объем газа, установленный при определении дебита (поправка вводится на термическое расширение газа, нужна при точных замерах дебита). Измерение температуры газа производится обыкновенным термометром, шарик которого вводится в сухую струю газа или в струйку пузырей газа, идущего через жидкость.

Дебит воды определяется для вычисления газонасыщенности, т. е. объема газа, приходящегося на единицу объема воды. Величина газонасыщенности позволяет находить упругость газа, зная которую и сопоставляя ее с глубиной залегания водоносного горизонта, можно решать некоторые практические вопросы: определять, есть ли в пласте скопления свободного газа, куда следует направлять поиски газа на данном участке земной коры и т. д. Дебит воды находится или простейшим объемным спосо-

бом (при самоизливе скважин или при опробовании родников), или определяется методами опытных откачек и нагнетания.

Отбор проб газов сухих струй

Сухие выходы газа обычно приурочены к трещинам в горных породах, к углублениям в земной поверхности (провальным воронкам), пещерам и пр. Выходы газа могут быть обнаружены по звуку потока газа: газ дует, шипит, сопит; в мощных газопоявлениях он вырывается с ревом. Выходы газа нередко воспламеняются, образуя так называемые «вечные огни». Зимой над теплым выходом газа протаивает снежный покров. Выделение некоторых газов можно обнаружить по отсутствию или угнетенному состоянию растительности, по запаху.

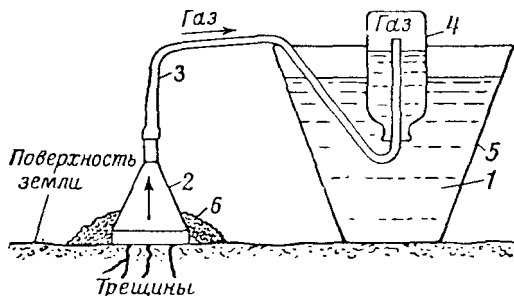


Рис. 3. Опробование сухого газа.

1 — вода; 2 — воронка; 3 — резиновая трубка; 4 — двухлитровая склянка; 5 — ведро; 6 — засыпка землей.

Порядок работы при отборе пробы газов сухих струй следующий:

1. Каптировать выход газа при помощи большой металлической воронки таким образом, чтобы по возможности значительная часть выделяющегося газа была сконцентрирована на небольшой площади. Воронка должна иметь диаметр раструба не менее 50—60 см и края, переходящие в цилиндрические плечики, высотой 5—8 см. Цилиндрическую часть воронки необходимо вдавить в грунт, края ее обмазать глиной и засыпать затем землей.

2. На воронку надеть резиновую трубку, противоположный конец которой опустить на дно в таз или ведро с водой. Выделяющийся газ будет проходить по трубке, насыщать воду и выделяться на ее поверхности. Пропускать газ через воду следует в течение 10—15 минут для полного насыщения воды и для удаления воздуха из резиновой трубки.

3. Заполнить бутылку емкостью от 1 до 3 л водой из ведра (после насыщения ее газом), опустить бутылку вверх дном в ведро так, чтобы в бутылке не было ни одного пузырька воздуха (рис. 3). Подвести под горлышко бутылки, погруженное в во-

ду, резиновую трубку. По трубке газ будет проходить в бутылку, постепенно вытесняя из нее воду. Следует не вытеснять всю воду, а оставить столбик в 4—5 см, чтобы при последующей транспортировке в пробу не попал воздух.

4. Закупорить бутылку пробкой под водой, тщательно обтереть горлышко бутылки и пробку, и залить менделеевской замазкой или сургучом. Снабдить пробу этикеткой.¹ Бутылку с пробой газа транспортировать в лабораторию обязательно в опрокинутом виде.

Кроме описанного способа, который называется методом отбора газа при помощи вытеснения воды, газ сухих струй можно еще отбирать методом продувания сосуда газом, методом заполнения резинового баллона, методом заполнения газом сосуда, в котором предварительно был создан вакуум и т. д. В настоящем пособии эти методы не рассматриваются.²

Отбор проб спонтанных газов

Отбор проб из открытых водоемов и родников. Спонтанные газы весьма легко отбираются и обнаруживаются в том случае, когда они выходят в каком-либо открытом водоеме — лунке

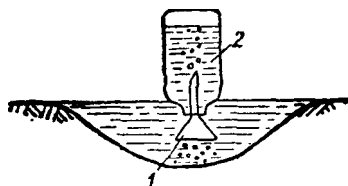


Рис. 4. Опробование спонтанного газа.

1 — воронка; 2 — двухлитровая склянка.

источника, озере, реке или неглубоким колоде. Газопроявления в таких водоемах хорошо видны, так как газ в них спорадически или непрерывно выделяется в виде пузырьков на поверхности воды. Отбор газа в перечисленных водоемах осуществляется теми же методами, что и отбор газа сухих струй. В том случае, если применяется метод вытеснения воды, резиновая трубка яв-

ляется излишней, воронку можно вставлять непосредственно в бутылку и держать ее над поднимающимися пузырьками газа (рис. 4). Излишне также при отборе спонтанного газа из открытых водоемов насыщать предварительно воду в ведре газом, так как вода эта берется из того водоема, откуда выделяется спонтанный газ, и, следовательно, содержит его и в растворенном состоянии в соответствии с растворимостью отдельных компонентов газа при атмосферном давлении.

Отбор проб из скважин. При опробовании спонтанного газа, выделяющегося из воды скважин, важно знать — фонтанирует скважина или нет, насколько велик дебит газа в скважине и каково соотношение между дебитом газа и воды.

¹ См. приложение 1.

² Перечисленные методы описаны в книге А. А. Черепенникова «Руководство по опробованию и анализу природных газов». Госгеолиздат, 1951.

Если скважина не фонтанирует или слабо фонтанирует и слабо газует, пробу газа можно отобрать, прибегнув к герметизации устья скважины железной крышкой с отводом, по которому проходит газ (рис. 5). Герметизацию можно получить также, закрыв устье разрезанной пополам резиновой футбольной камерой, плотно привязав ее к трубе скважины. Отросток камеры будет служить для отвода газа (рис. 6). Отбор пробы газа после герметизации устья скважины производится так же, как и при опробовании спонтанных газов открытых водоемов.

В случае сильного газопроявления и дебита воды более 1 л/сек из фонтанирующих скважин для отбора пробы спонтан-

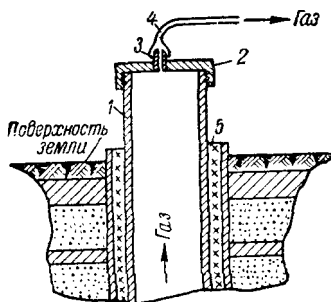


Рис. 5. Опробование спонтанного газа из скважины.

1 — обсадная труба; 2 — железная крышка, навинченная на обсадную трубу; 3 — отвод на крышке; 4 — резиновая трубка; 5 — цементировка скважины.

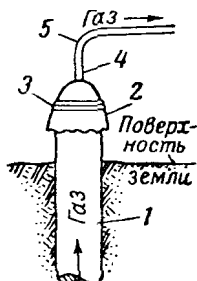


Рис. 6. Отбор спонтанного газа при простейшей герметизации скважины.

1 — скважина; 2 — футбольная камера; 3 — обвязка веревкой; 4 — отросток на камере; 5 — резиновая трубка.

ного газа (и замера дебитов) применяются так называемые газоотделители самых различных систем. Довольно широко используется газоотделитель системы ВСЕГЕИ-1 (рис. 7). Этот газоотделитель представляет собой закрытый цилиндр 1, в центре которого проходит вертикальная приемная трубка 2, укрепленная фланцами 3 на обсадную трубу 4 в устье скважины. Верхний срез приемной трубы 2 окружает сетчатая коробка 5 круглой формы. Ниже ее на эту же трубу 2 укреплен открытый конус 6, обращенный открытым основанием вниз. На конус 6 параллельно основанию цилиндра надеты три железных плоских кольца 7, диаметр которых увеличивается сверху вниз. Край этих колец имеют для стока воды крутой наклон в сторону боковых стенок цилиндра. Для быстрого сосредоточения газа в верхней части газоотделителя через стенки конуса под углом 45° проходят две трубки 8. Вода отводится через трубу 9, расположенную в нижней части газоотделителя. Газ выходит через верхнюю трубку 10.

Принцип работы газоотделителя следующий: газоотделитель герметически подключается к обсадной трубе устья скважины (рис. 8). Газо-водяная эмульсия поступает из скважины по приемной трубе в сетчатую коробку. Максимальное отделение газа от воды достигается путем многократного ее рассеивания при падении на дно цилиндра. Просачиваясь через сетчатое дно

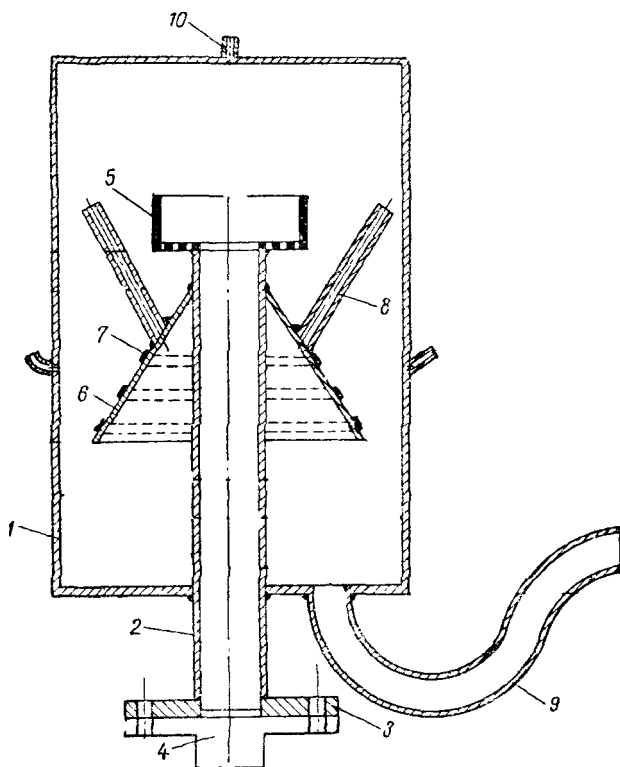


Рис. 7. Газоотделитель системы ВСЕГЕИ-1.

1 — корпус газоотделителя; 2 — приемная труба; 3 — фланцы;
4 — обсадная труба; 5 — сетчатая коробка; 6 — конус; 7 — желез-
ные пластины (кольца); 8 — трубки; 9 — отводная труба для
воды; 10 — газоотводная труба.

коробки, вода рассеивается на ряд мелких струй, которые падают на верхнее железное кольцо. Поскольку края последнего наклонены в сторону стенок цилиндра, вода не задерживается здесь и на протяжении всей окружности кольца падает в виде отдельных струй на края следующего кольца и, достигая дна цилиндра, оказывается дегазированной (при атмосферном давлении). Вытекает вода через нижнюю водоотводную трубу, изгиб которой обеспечивает необходимый водяной затвор в газоотделителе.

Газ выходит через верхнюю трубку газоотделителя. Проба газа отбирается из верхней трубки. С этой целью на трубку надевается резиновый шланг, противоположный конец которого подводится в бутылку с водой, опрокинутую над ведром с водой, взятой из испытуемой скважины. В дальнейшем с пробой поступают так же, как и при отборе спонтанных газов из открытых водоемов.

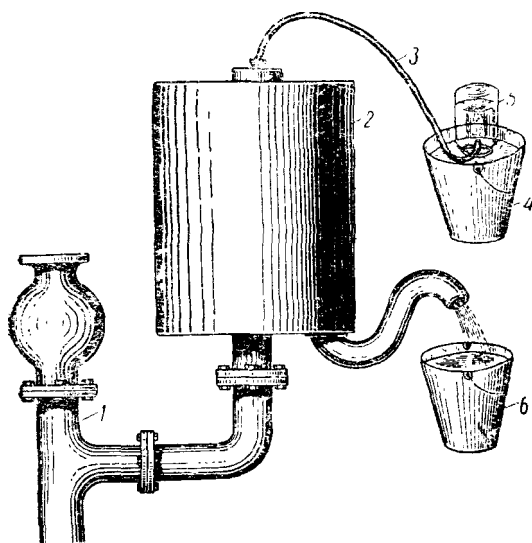


Рис. 8. Схема подключения газоотделителя к скважине.

1 — обсадная труба скважины; 2 — газоотделитель; 3 — резиновый шланг; 4 — ведро для отбора пробы газа; 5 — бутылка; 6 — ведро для замера дебита воды.

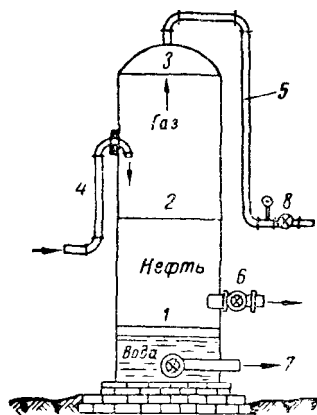


Рис. 9. Трапп простейшей конструкции.

1, 2, 3 — сетчатые перегородки; 4 — подводящая труба от скважины; 5 — отводящая труба для газа; 6 — отводящая труба для нефти; 7 — отводящая труба для воды; 8 — манометр.

Если дебиты воды и газа очень велики (порядка нескольких десятков и более литров в секунду), для разделения газа, воды (и нефти) применяются так называемые траппы. Трапп простейшей конструкции изображен на рис. 9. Траппы обычно изготавливаются из 14- или 18-дюймовых обсадных труб. Высота их 4—4,5 м. Для отделения газа от воды (и нефти) в стенки траппа впаяны сетки 1, 2, 3. По трубе 4, герметически подключенной к обсадной трубе скважины, вода с газом (и нефтью) поступают в трапп, где в соответствии с удельными весами происходит разделение жидкостей и газа. Труба 5 служит в качестве отводной для газа. К этой же трубке подключен манометр 8 для замера давления газа. Для отвода нефти в трапп впаяна труба 6, для отвода воды — труба 7. Способ опробования газа и замера де-

битов газа и воды аналогичен описанному при работе с газоотделителем системы ВСЕГЕИ-1. Схема подключения траппа к скважине показана на рис. 10.

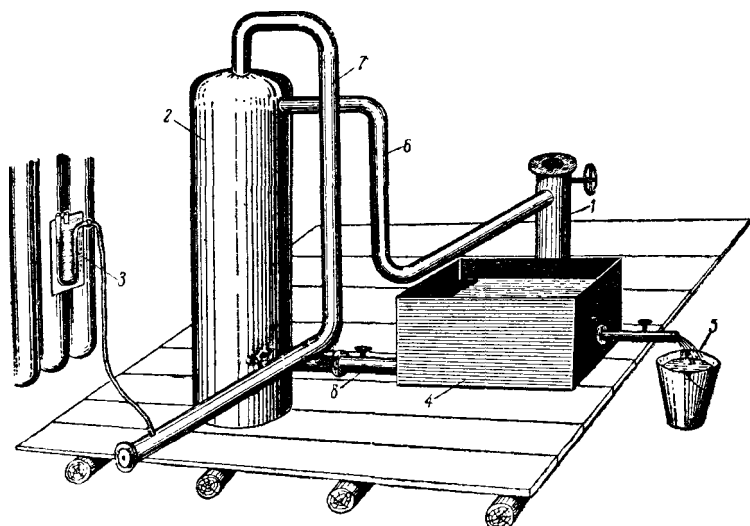


Рис. 10. Схема подключения траппа к скважине.

1 — обсадная труба скважины; 2 — трапп; 3 — манометр; 4 — ловушка; 5 — ведро для замера дебита воды; 6 — подводная труба от скважины; 7 — отводящая труба для газа; 8 — отводящая труба для воды.

Отбор проб растворенных в воде газов

Отбор проб растворенного в воде газа различен в зависимости от поставленной цели исследования газа и в зависимости от характера вскрытия водоносного горизонта. Растворенный газ можно отбирать либо без выделения его из воды, либо с одновременным разделением воды и газа. Первый способ отбора применяется весьма ограниченно и только для таких газов, которые химически связаны с водой (H_2S и CO_2) и могут определяться путем химического анализа воды. Гораздо чаще используется методика отбора проб растворенного газа с отделением его от воды, что дает возможность провести полный газовый анализ содержащихся в растворенном газе компонентов.

Отбор проб растворенных газов без разделения газа и воды. Такого рода пробы могут быть отобраны из источников, неглубоких колодцев и самонзливающихся скважин. Различают сифонный и вакуумный способы отбора. Оба эти способа ставят своей целью предотвратить дегазацию воды при поступлении ее в бутылку и не допустить захват газов из воздуха.

По сифонному способу пробу отбирают резиновой трубкой, погруженной в воду источника или самонзливашей скважины, создают необходимое для работы сифона колено в трубке, про-

тивоположный конец трубки опускают на дно бутылки, замедляют время, необходимое для заполнения бутылки испытуемой водой, а затем продолжают пропускать воду через бутылку, давая ей свободно вытекать. Производят 4—5-кратное вытеснение воды. При этом последние порции пробы с растворенным в ней газом поступают уже не в бутылку, заполненную воздухом, а непосредственно в воду, вытесняя избыток ее из бутылки. Отобран-

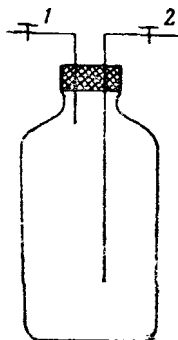


Рис. 11. Бутылка для отбора проб газа вакуумным способом.

1 — шланг для откачивания воздуха из бутылки; 2 — шланг для наполнения бутылки водой.

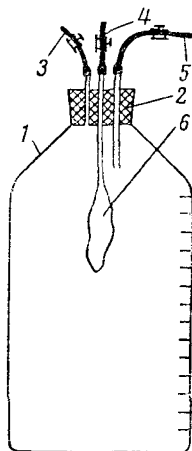


Рис. 12. Бутылка Савченко.

1 — бутылка; 2 — резиновая пробка; 3 — металлическая трубка со шлангом для откачивания воздуха из бутылки; 4 — металлическая трубка со шлангом, соединенная с футбольной камерой; 5 — металлическая трубка со шлангом для заполнения бутылки водой; 6 — футбольная камера.

ная проба растворенного газа герметически закупоривается, заливается замазкой, снабжается этикеткой и транспортируется в лабораторию.

По вакуумному способу пробу отбирают в бутылку, из которой предварительно нужно выкачать воздух. Бутылка для этого закрывается пробкой, в пробку вставляются две трубки с резиновыми шлангами на них: трубка 1 для подключения насоса, трубка 2 — для отбора пробы (рис. 11). Трубку 2 закрывают зажимом, через трубку 1 выкачивают воздух из бутылки в течение 10—15 минут. Затем зажимают шланг трубки 1; шланг трубки 2, открыв его, погружают в воду испытуемого объекта; благодаря вакууму в бутылке вода заполнит ее. Бутылку после

этого герметически закупоривают, снабжают этикеткой и транспортируют в лабораторию.

Отбор проб растворенных газов с разделением газа и воды (бутылку Савченко). Методика отбора проб растворенных газов с разделением воды и газа зависит от характера вскрытия водоносного горизонта. Из источников, неглубоких колодцев и самоизливающихся скважин газ можно отбирать при помощи бутылки Савченко (рис. 12), которая представляет собой широкогорлую градуированную через 1 л бутылку объемом 5—12 л. Горло ее герметически закрыто резиновой пробкой 2, в которую герметически вставлены три металлические трубки 3, 4, 5 с надетыми на них резиновыми шлангами и зажимами. Трубки 3 и 4 выступают в бутылку ниже уровня пробки на 1—2 см, трубка 5 — на 3—5 см. К нижнему концу трубки 4 прикреплена футбольная камера 6.

Принцип действия бутылки следующий: тем или иным способом в ней создается разрежение. Поступающая в бутылку вода с растворенным в ней газом благодаря вакууму дегазифицируется, причем газ собирается в верхней части бутылки, вода в нижней. Вытеснение газа из бутылки производят раздуванием камеры, которая вытесняет газ в специальный сосуд для отбора пробы его.

Опробование газа с помощью бутылки Савченко можно производить вакуумным и сифонным способом.

Вакуумное заполнение бутылки Савченко. 1. Закрывать бутылку Савченко герметически пробкой. Пробку в месте соприкосновения ее с бутылкой обернуть изоляционной лентой в несколько рядов (8—10).

2. Откачать воздух из камеры, с этой целью открыть зажим шланга 4 и подключить его к насосу Комовского на разрежение. Откачивать насосом в течение 5—6 минут. Закрывать зажим шланга 4 и отключить его от насоса.

3. Шланг 5 погрузить в воду испытуемого объекта таким образом, чтобы глубина погружения была не менее 20—30 см. Открыть зажим.

4. Шланг 3 подключить к насосу Комовского на разрежение и открыть зажим.

5. Медленно, равномерно откачивать воздух из бутылки, следя за поступлением воды в бутылку по шлангу 5. Когда ее поступит 15—20 см³, закрыть зажим шланга 5. Оставить шланг в воде испытуемого объекта.

6. Продолжать откачивать воздух из бутылки в течение 30—35 минут для создания вакуума в ней. Остаточное давление не должно быть более 2—3 мм, что проверяется подключением манометра, который помещают между бутылкой и насосом.

7. Закрывать зажим шланга 3, отключить его от насоса.

8. Открыть зажим шланга 5. При этом произойдет заполнение бутылки водой из испытуемого объекта. Заполнять бутылку до

метки 8 л. Затем плотно закрыть зажим шланга 5. Не вынимать шланг из воды.

9. Произвести дегазацию воды, энергично взбалтывая бутылку в течение 5—6 минут. Нужно следить, чтобы шланг 5 не выскочил из воды, так как из него уйдет вода и произойдет захват воздуха.

10. Открыть зажим шланга 4 и дать камере свободно расширяться для того, чтобы привести газ в бутылки к атмосферному давлению.

11. Вытеснить газ в подготовленные для этой цели бутылки. Для этого шланг 4 подключить к насосу на нагнетание, а конец шланга 5 осторожно, не выпустив из него воду, подвести под горло бутылки с водой, опрокинутой и погруженной до половины в ведро с водой (бутылка, в которую отбирается проба, не должна содержать ни одного пузырька воздуха, что достигается заполнением бутылки доверху и опрокидыванием ее под водой).

12. Открыть зажим шланга 5 и, медленно вращая ручку насоса, вытеснить газ. Работу насоса прекращают и отключают шланг 4 тогда, когда по шлангу 5 пойдет вода и будет выходить в бутылку в виде небольшого фонтанчика.

13. Измерить температуру воды в бутылки Савченко. С этой целью или открыть бутылку и погрузить в нее термометр, или выливать воду через шланги на термометр.

14. Бутылку с отобранной пробой газа в опрокинутом виде под водой закрыть пробкой, вынуть из воды и, не переворачивая, тщательно вытереть горлышко, пробку и залить замазкой. Пробу снабдить этикеткой,³ транспортировать пробу в лабораторию в опрокинутом виде.

Сифонное заполнение бутылки Савченко. 1. На дно открытой бутылки опустить шланг большого диаметра, герметически подключенный к водоисточнику (к каптажной трубе родника, к обсадной трубе самоизливающей скважины и т. д.).

2. Заметить время, в течение которого заполняется бутылка водой из исследуемого объекта, и продолжать перелив в нее до тех пор, пока вода сменится 5—6 раз.

3. Вставить пробку в бутылку, одновременно осторожно вынимая шланг, по которому создавался перелив; затем быстро закрыть бутылку пробкой, плотно вставить ее и обернуть изоляционной лентой (рекомендуется камеру перед помещением в бутылку смочить водой для удаления с ее поверхности воздуха).

4. Подключить насос к камере при помощи шланга 4, поставив насос на нагнетание. Шланги 5 и 3 опустить в ведро с водой исследуемого объекта. Открыть зажимы шлангов 5, 3 и 4. Осторожно раздувать камеру, вращая ручку насоса до тех пор, пока в бутылки останется 8 л воды (вода будет выливаться через шланги 3 и 5 в ведро).

³ См. приложение 2.

5. Закрывать зажимы шлангов 5 и 3, не вынимая их из воды. Шланг 4 переключить к насосу на разряжение и откачивать воздух из камеры до полного ее опадания и затем еще 2—3 минуты для создания вакуума в камере. Закрывать зажим шланга 4.

6. Произвести дегазацию воды, энергично взбалтывая бутыль в течение 5—6 минут (не вынимая шланг 5 из воды).

7. В дальнейшем поступать точно так же, как и при отборе газа вакуумным способом (см. пункты 10, 11, 12, 13, 14, 15 хода работы при вакуумном заполнении бутыли).

В некоторых случаях растворенные газы приходится отбирать из нефтяных скважин, подающих водонефтяную эмульсию. При насосной эксплуатации нефтяной залежи растворенный газ можно отбирать при помощи бутыли Савченко как сифонным, так и вакуумным наполнением бутыли.

а) Если скважина подает водонефтяную эмульсию с большим содержанием воды (более 80%), то растворенный газ следует брать сифонным способом, герметически подключив шланг для перелива к выкидной трубе скважины.

В процессе перелива нефть, скапливаясь в верхней части бутыли, будет выброшена порциями воды, поступающими из скважины; остатки нефти удалятся при раздувании камеры. При отборе растворенного газа сифонным способом из эксплуатационных нефтяных скважин нужно следить, чтобы пленки нефти не попали в водный затвор, который оставляется в бутылке, куда набирается проба газа (при хранении пробы нефтяная пленка повлияет на изменение химического состава газа).

б) Если скважина подает водонефтяную эмульсию с небольшим количеством воды, растворенный газ отбирают вакуумным способом, прибегая к дополнительному сосуду большой емкости (20—30 л). В качестве такого дополнительного сосуда можно использовать либо специальные бачки, либо большие стеклянные бутыли. В бачок или бутылку создается перелив по шлангу, герметически подключенному к выкидной трубе скважины и опущенному другим концом на дно бутыли. Перелив продолжают в течение 5—6-кратного времени наполнения бутыли, затем бутылку закрывают пробкой и дают эмульсии отстояться — сверху скапливается нефть, внизу — вода. Под слой нефти в бутылку погружают на дно резиновый шланг, затягивают в него воду, и этот конец шланга опускают в ведро с водой, над которым будет отбираться газ. При помощи стеклянного переходника (трубочки) соединяют шланг от большой бутыли со шлангом 5 бутыли Савченко, где предварительно создан вакуум способом, описанным выше (см. вакуумное наполнение бутыли Савченко). Бутыль Савченко наполняют испытуемой водой, открыв зажим шланга 5. Так как шланг соединен переходником со шлангом, спущенным в большую бутылку, то вода из этой бутыли из-под слоя нефти будет поступать в бутылку Савченко. Когда бутылка заполнится до метки 8 л, зажим шланга 5 плотно закрывают,

отключают его от переходника и, не вынимая шланга 5 из воды, проделяют все операции, описанные в пунктах 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 вакуумного наполнения бутyli.

Для полной характеристики газонасыщенности воды, упругости газа, вычисления некоторых типичных коэффициентов газового состава и пр. необходим одновременный отбор спонтанного и растворенного газа из данного водопункта. При опробовании самоизливающихся и эксплуатационных скважин с большим дебитом газа и воды одновременность опробования достигается применением газоотделителей или траппов в комбинации с бутылкой Савченко. Спонтанный газ отбирается из верхней отводной трубы газоотделителя. Поступающая из нижней отводной трубы, вода с растворенным в ней при атмосферном давлении газом собирается в бутылку Савченко, в которой производится полное разгазирование воды.

При опробовании скважин с небольшим дебитом (см. отбор проб газа из слабогазирующей и слабофонтанирующей скважины) спонтанный газ из них отбирается описанным выше способом и одновременно отбирается растворенный газ бутылкой Савченко. Для предохранения пробы растворенного газа от захвата пузырьков свободного газа на конец шланга, идущего от бутылки в устье скважины, надевается специальный стаканчик, играющий роль экрана.

ОТБОР ПРОБ ВОДЫ

Подземные воды выходят на поверхность земли естественным путем в виде родников (источников) и могут быть вскрыты искусственно скважинами, колодцами, шахтами и пр.

Отбор проб для химического анализа

Отбор проб воды из родников, неглубоких колодцев, самоизливающих скважин производится при помощи обыкновенной бутылки емкостью 0,5—1 л. Бутылка должна быть предварительно чисто вымыта и сполоснута не менее 3 раз водой испытуемого объекта. Наполнение бутылки производится не до самого верха, оставляется воздушный заслон в 3—4 см. Бутылка плотно закрывается резиновой или корковой пробкой, предварительно прокипяченной и также сполоснутой испытуемой водой. Отобранная проба снабжается двумя этикетками⁴ — одна привязывается к горлышку, другая — наклеивается на среднюю часть бутылки.

Отбор проб из глубоких колодцев и нефонтанирующих скважин неглубокого бурения (до 100 м) различен в зависимости от поставленной задачи. Если требуется взять пробу из верхней части водного слоя, то она может быть отобрана при помощи обыкновенной бутылки, привязанной на шнур нужной длины и снабженной грузиком в нижней части (для того чтобы бутылка погрузилась в воду). Однако очень часто при опробовании колодцев и скважин неглубокого бурения необходимо взятие проб со дна колодца или по вертикали водного слоя с заданной глубины. В этих случаях применяют батометры различных систем.

⁴ См. приложение 3.

Для отбора проб со дна колодца довольно широко используется так называемый батометр Левита (рис. 13). Он состоит из цилиндра 1 емкостью 2,6 или 3,6 л. В крышках нижней и верхней частей цилиндра выточены отверстия, которые закрываются клапанами 2, 3. Оба клапана прикреплены к одному стержню 4. Снизу стержень соединен со ступой 5. К верхнему

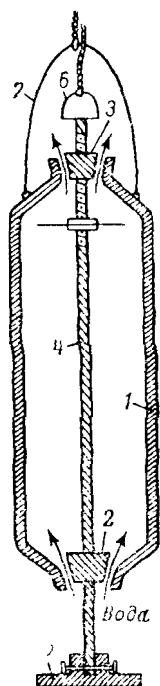


Рис. 13. Батометр Левита

1 — корпус; 2 — нижний клапан; 3 — верхний клапан; 4 — стержень; 5 — ступа (подставка); 6 — кольцо для открывания клапанов; 7 — дуга с канатиком для спуска и подъема батометра.

концу стержня прикреплено кольцо 6, служащее для открывания клапанов при переводе отобранной воды из батометра в бутылку. Дуга с канатиком 7 предназначена для спуска и подъема батометра. Отбор пробы воды при помощи батометра Левита производится следующим образом: батометр опускается в колодец плотно закрытым на прочной бечевке или тросе. Достигнув ступой дна колодца, корпус батометра под собственной тяжестью опускается до упора и открывает оба клапана. Заполнение батометра водой длится около 45 секунд, затем батометр извлекают из колодца. При подъеме его оба клапана автоматически закрываются. Рывком за кольцо 6 открывают клапаны и воду из батометра переводят в предназначенные для пробы воды бутылки.

Вес корпуса батометра и клапанов подбирается таким образом, чтобы он свободно опускался в колодец на нужную глубину, не открываясь преждевременно. Воду можно отбирать с любой глубины. Для этого необходимо подобрать соответствующую высоту стержня ступы.

Опробование водоносного горизонта по вертикали водного слоя можно производить, применяя батометр Симонова (рис. 14) или бутылку Мейера (рис. 15). Оба эти прибора устроены таким образом, что дают возможность открывать их для заполнения водой на нужной глубине.

Батометр Симонова (рис. 14) состоит из цилиндрического сосуда 3 емкостью 1,2 л, имеющего «гозырек» 2 внизу и воронкообразное расширение 4 сверху. На тросе 6 укреплен груз 1 и свободно может передвигаться посылая пробка 5. Шарик 7 закрывает отверстие выходного канала в грузе 1. Патрубок 8 служит для вливания воды из батометра.

Для отбора пробы воды батометром Симонова груз на тросе опускают в скважину или колодец на заданную глубину. Затем по этому же тросу опускают цилиндр. При погружении цилиндр свободно движется по тросу и промывается водой. Достигнув

груза, цилиндр плотно насаживается на него и захватывает при этом пробу воды с той глубины, на которую был опущен груз. Благодаря конической форме груза и наличию резинового уплотнительного кольца, запрессованного в козырьке 2, получается плотное сопряжение цилиндра с грузом. Затем по тросу опускают посыльную пробку, которая закрывает цилиндр и предохраняет отобранную в нем пробу от попадания частичек породы со стенок скважины или колодца.

После извлечения прибора на поверхность на патрубок 8 надевают резиновую трубку, противоположный конец которой вставляют в бутылку, предназначен-

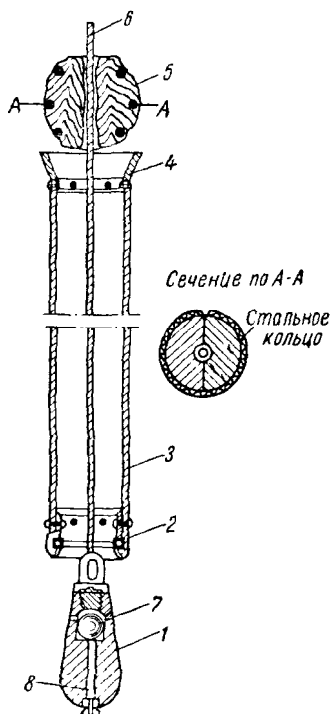


Рис. 14. Батометр Симонова.

1 — груз; 2 — козырек; 3 — тело батометра; 4 — воронкообразное расширение; 5 — посыльная пробка; 6 — трос; 7 — шарик; 8 — патрубок для выливания воды из батометра.

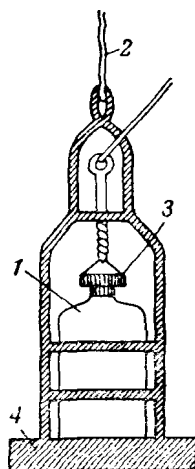


Рис. 15. Бутылка Мейера.

1 — бутылка; 2 — трос; 3 — пробка на тросике; 4 — груз.

ную для отбора пробы воды. Батометр наклоняют; при этом шарик 7 смещается, открывает отверстие выводного канала, и вода выливается в бутылку.

Бутылка Мейера также весьма проста по своему устройству. Это обыкновенная бутылка 1 емкостью 0,5—1 л, укрепленная на тросе или веревке 2 так, как это показано на рис. 15. На отдельной веревке или тросике укрепляется пробка 3, закрывающая бутылку. Книжней части бутылки привязывается груз 4. В скважину или колодец на заданную глубину бутылка опускается в закрытом виде, рывком за тросик 3, вынимается проб-

ка, бутылка заполняется водой и затем извлекается на поверхность. Вода из нее выливается в бутылку, которая предназначена для отбора пробы. Проба плотно закрывается корковой или резиновой пробкой и снабжается двумя этикетками.⁵

При отборе проб из колодцев и неглубоких скважин (если они не являются эксплуатационными) необходимо предварительно произвести из них откачку для удаления застоявшейся воды. Откачка производится с таким расчетом, чтобы вода, находящаяся в колодце или скважине, сменилась на свежую не менее 2—3 раз. В процессе откачки через определенные промежутки времени отбирают пробы воды. В воде определяют некоторые из компонентов солевого состава воды (например, хлор) и строят графики зависимости содержания данного иона от времени откачки. Рекомендуется пробу воды для полного химического анализа отбирать в такой момент, когда количество определяемого иона достигнет какой-то более или менее постоянной величины.

Отбор проб воды и газа из нефонтанирующих скважин глубокого бурения может производиться при помощи желонки, сваба и глубинными пробоотборниками различных систем.

Скважины глубокого бурения обычно проходят с применением глинистого раствора, который вводится для облегчения дробления породы и для извлечения шлама. В процессе бурения ведут непрерывное исследование возвращающегося (вместе со шламом) из скважины глинистого раствора, фиксируя в журнале интервалы, в которых наблюдается изменение консистенции раствора (изменение происходит вследствие взаимодействия раствора с вскрываемыми скважиной подземными водами и газами). После окончания бурения скважины и обсадки ее трубами в интервалах, отмеченных в журнале, производят перфорацию (прострел) труб, начиная его снизу и двигаясь вверх по скважине. По мере перехода от нижних горизонтов к верхним нижние участки скважины цементируются (для изоляции водонесных горизонтов).

Поступающую в скважину воду (при перфорации в соответствующем интервале) опробуют по-разному, в зависимости от положения уровня воды в скважине и от поставленных целей исследования.

Желонки. Из нефонтанирующих скважин с глубоким и неглубоким залеганием уровня вод пробу можно отобрать при помощи желонки (рис. 16).

Желонка состоит из длинного (более двух метров) трубчатого корпуса 1. В верхней части корпуса расположена вилка 2, заканчивающаяся головкой 3, при помощи которой желонка присоединяется или к штангам, или к ушку троса. В нижней части корпус снабжен стальным башмаком 4. В башмаке

⁵ См. приложение 3.

имеется шариковый клапан 5, закрывающий отверстие в башмаке. Для того чтобы желонка действовала исправно, необходимо работать ею резкими ударами и толчками. При ударе желонки о поверхность воды, находящейся в скважине, вода поднимает шарик в клапане и постепенно заполняет полость корпуса желонки. Чтобы клапан закрылся, перед подъемом желонки на поверхность ее нужно сильно дернуть вверх, а затем уже производить подъем.

Желонка опускается в скважину на нужную глубину и извлекается из нее на штангах или на тросе. В качестве подъемных механизмов используются лебедки различных систем. Поскольку столб воды в желонке достигает высоты до 2 метров, из нижней части этого столба может быть отобрана проба растворенного газа (нижняя часть столба воды изолирована от соприкосновения с окружающим воздухом). Для отбора пробы растворенного газа к желонке подключают бутылку Савченко, создав в ней предварительно вакуум, способом, описанным выше. Подключение производят при помощи резинового шланга с переходником, вставленным в пробку, подобранную по размеру отверстия в башмаке желонки. Открыв соответствующие зажимы в бутылке Савченко, переводят воду из желонки в бутылку, оставляя в желонке верхнюю часть столба воды, высотой 50—70 см. Опыт показывает, что отобранные таким способом пробы растворенного газа являются качественными и не содержат примеси атмосферного воздуха.

Свабы. В том случае, когда уровень воды в скважине залегает сравнительно неглубоко (порядка нескольких десятков метров), прибегают к свабной откачке скважины, которая дает возможность отобрать пробу воды и спонтанного газа.

Для свабной откачки в скважину, обсаженную до той или иной глубины, опускают и подвешивают на хомутах 9 свабные трубы 3 (рис. 17), по которым должен ходить сваб 8 (или иначе — поршень). Свабные трубы опускают на глубину, достаточную для того, чтобы сваб мог захватить большой столб воды. В свабные трубы на тросе 16 опускают сваб 8 и затем поднимают его. Сваб захватывает весь столб воды, находящийся в свабных трубах выше поршня, и поднимает этот столб на поверхность, создавая искусственное переливание воды из скважины. Пробы воды легко отбираются при помощи бутылки, подставленной под струю у устья скважины.

Для взятия спонтанного газа (если таковой выделяется из воды) и для замера дебитных соотношений воды и газа поступают следующим образом: для улавливания газа на свабную

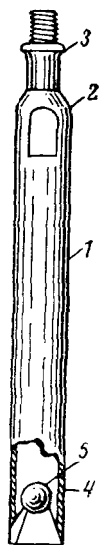


Рис. 16. Желонка.

1 — трубчатый корпус; 2 — вилка; 3 — головка; 4 — стальной башмак; 5 — шариковый клапан.

трубу надевают открытый бочонок 13, снабженный двумя отводами (верхним 17 и нижним 19). В бочонке на дно его устанавливается на подставках 10 металлическая воронка 11, через которую пропускается трос 16, идущий от сваба 8. В горлышко воронки впаивается металлическая трубочка 12, по диаметру близкая к диаметру троса (это делается для того, чтобы происходила возможно меньшая потеря газа в пространство между стенками трубочки и тросом и весь газ поступал бы через воронку). В верхней части воронки впаивается трубочка 23, на нее надевается каучуковая трубка 24, которая вводится в бутылку 14 для отбора газа, опрокинутую над бочонком. Газ отбирается в эту бутылку и одновременно измеряют дебит газа, определяя время, требующееся для заполнения бутылки. Дебит воды определяют, спуская воду по верхнему отводу 17 в тарированное ведро или бочонок. Нижний отвод 19 предназначен для спуска из бочки 13 той воды, которая может попасть обратно в скважину при новом опускании сваба. Бочка 13 должна быть такого размера, чтобы за время подъема одного сваба вода заполнила ее и в большей своей части уходила из нее по верхнему отводу 17.

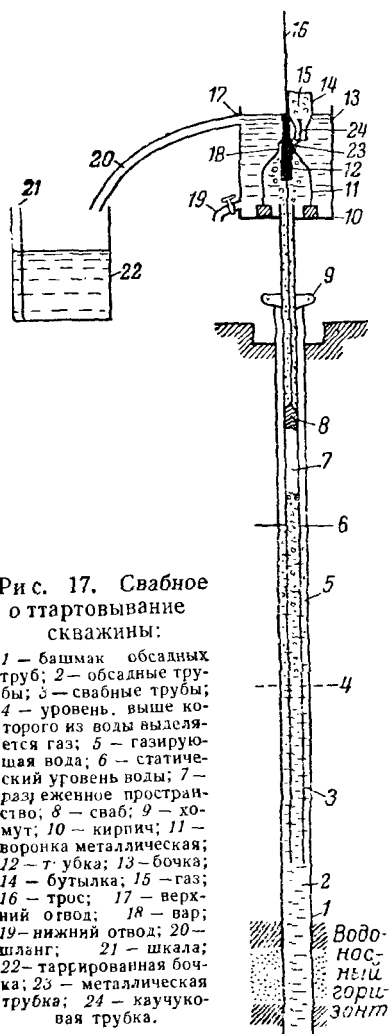


Рис. 17. Свабное о ттартовывание скважины:

1 — башмак обсадных труб; 2 — обсадные трубы; 3 — свабные трубы; 4 — уровень, выше которого из воды выделяется газ; 5 — газирующая вода; 6 — статический уровень воды; 7 — разреженное пространство; 8 — сваб; 9 — хомут; 10 — кирпич; 11 — воронка металлическая; 12 — трубка; 13 — бочка; 14 — бутылка; 15 — газ; 16 — трос; 17 — верхний отвод; 18 — вар; 19 — нижний отвод; 20 — шланг; 21 — шкала; 22 — тарированная бочка; 23 — металлическая трубка; 24 — каучуковая трубка.

Замер дебитных отношений воды и газа нужно приурочивать к моменту, когда сваб поднимает воду, не потерявшую газа при стоянии в скважине (т. е. замеру должна предшествовать более или менее длительная свабная откачка скважины). Замер дебитов газа и воды следует выполнять одновременно.

Глубинные пробоотборники. Наиболее хорошие результаты при отборе проб воды и газа с заданной глубины из скважин глубокого бурения дают так называемые глубинные пробоотборники.

В гидрогеологической практике широко используются: телескопический пробоотборник конструкции Симонова, пробоотборник Савченко и др.

Пробоотборник Симонова. Телескопический пробоотборник Симонова (рис. 18) состоит из 3 цилиндрических сосудов 1, 2, 3, вставленных один в другой. Сосуды могут выдвигаться один из другого по принципу телескопической трубы. Размеры пробоотборника в раздвинутом состоянии около 2,3 м. Выдвижение сосудов друг относительно друга возможно потому, что внутренний 3 и промежуточный 2 цилиндры снабжены поршнями 4, 5, которые при изменении давления на них позволяют цилиндрическим сосудам передвигаться. По оси внутреннего цилиндра 3 проходит труба 6, оканчивающаяся внизу трехходовым краном 7. Внутренний цилиндр снизу закрыт кожухом 8, снабженным дырчатой крышкой 9, под которой на небольшом от нее расстоянии укреплен экран 10, имеющий форму опрокинутого гриба. Наружный цилиндр 1 в верхней части снабжен оголовком 11, в котором помещены вращающиеся на шарнирах собачки 12, стянутые стальным кольцом. Собачки удерживают поршень промежуточного цилиндра 4 за имеющуюся на нем головку 13. Над собачками расположен шток 14, скрепленный болтом 15 со стаканчиком 16, помещающимся в самой верхней части прибора. В оголовке 11 пробоотборника имеется выходное отверстие 17 для отвода газа. На боковой поверхности внутреннего 3 и промежуточного 2 цилиндров располагаются задерживающие гайки

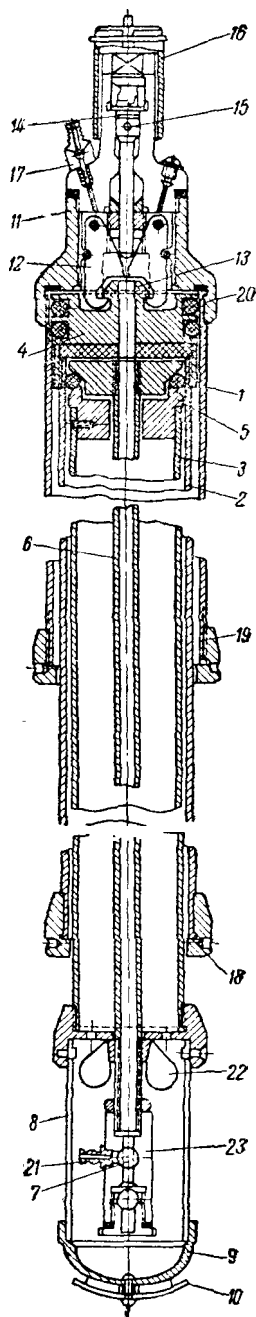


Рис. 18. Глубинный пробоотборник Симонова.

1 — наружный цилиндрический сосуд; 2 — промежуточный цилиндрический сосуд; 3 — внутренний цилиндрический сосуд; 4 — поршень промежуточного цилиндрического сосуда; 5 — поршень внутреннего цилиндрического сосуда; 6 — внутренняя труба; 7 — трехходовый кран; 8 — кожух; 9 — дырчатая крышка; 10 — экран; 11 — оголовок; 12 — собачки; 13 — головка поршня промежуточного цилиндра; 14 — шток; 15 — болт; 16 — стаканчик; 17 — отверстие для отвода газа; 18 — задерживающие гайки внутреннего цилиндрического сосуда; 19 — задерживающие гайки промежуточного цилиндрического сосуда; 20 — резиновые уплотнительные кольца; 21 — штуцер; 22 — барашек; 23 — выпускной кран.

поршней внутреннего цилиндра 18 и промежуточного цилиндра 19.

При помощи телескопического пробоотборника Симонова можно отбирать пробы воды с любой заданной глубины, а также пробы газа в пластовых условиях (т. е. при пластовом давлении). Объем пробы воды около 2,5 л.

Принцип действия прибора следующий: прибор опускается в скважину в сжатом виде (в таком, как он изображен на чертеже). Для спуска прибора может быть применена любая лебедка, снабженная тросом диаметром 2—3 мм или стальным канатом. Спуск производится на заданную глубину. Для замера глубины на тросе лебедки производится разметка через 25, 50 и 100 м.

Процесс отбора пробы осуществляется автоматически. Для того чтобы отбор начался, необходимо дослать к прибору посылный груз, который надевается на трос через имеющуюся в грузе щель. (Груз представляет собой чугунное или стальное яйцеобразной формы тело весом до 2 кг.) Груз ударяет по стакану 16. Удар по штоку 14 передается на собачки 12 и раздвигает их. При этом освобождается поршень промежуточного цилиндра 4, и цилиндр под влиянием собственного веса идет вниз до задерживающих его гаек 19. В освобождающееся от поршня пространство по внутренней трубе 6 поступает вода из скважины. Благодаря наличию в пробоотборнике экрана 10 в него может входить только жидкая фаза с растворенным в ней газом (при пластовом давлении).

Пробоотборник находится в скважине на заданной глубине 15—20 минут. По прошествии указанного срока прибор поднимают. Вследствие образующейся разности между давлением в приборе и давлением вне прибора поршень внутреннего цилиндра 5 начнет выдвигаться из него, пока не дойдет до задерживающих его гаек 18. Благодаря увеличению объема, которое произойдет за счет выдвигения поршня 5, давление в приборе при подъеме пробоотборника автоматически снижается. Когда прибор будет извлечен на поверхность, давление в нем приблизительно сравняется с атмосферным. Из-за перепада давления в пробоотборнике произойдет разделение газа и жидкости. Газ собирается из верхнего отводного отверстия 17 обычным способом, т. е. в бутылку, опрокинутую над ведром воды. Вода с растворенным в ней при атмосферном давлении газом переводится из нижнего сливного отверстия 7 в бутылку Савченко, в которой производится полное дегазирование воды.

Если требуется замер объемных соотношений газа и воды, то к трехходовому крану 7 пробоотборника после его извлечения из скважины присоединяют при помощи резинового шланга кусок стеклянной трубки. При открытии соответствующего крана по закону сообщающихся сосудов вода в трубке установится на том уровне, на котором стоит вода в приборе. Зная сечение

прибора и уровень воды в нем, можно определить объем содержащихся в пробоотборнике газа и воды, т. е. можно вычислить газонасыщенность, которая равна отношению объема газа к объему жидкости. Газонасыщенность можно также определить, замерив объем газа, собранного из верхнего отводного отверстия 17 в бутылку известной емкости, и определив объем воды, переведенной из нижнего сливного отверстия 7 в бутылку Савченко. Поскольку пробоотборник Симонова вмещает не более 2,5 л воды, бутылка Савченко должна иметь емкость 4—5 л. Если же пользоваться большой бутылкой (10—11 л), то необходимо для заполнения ее поднять из скважины не менее 2—3 пробоотборников воды.

Отбор проб воды из насосных эксплуатационных скважин, подающих водонефтяную эмульсию, следует производить непосредственно из выкида глубинного насоса. Водонефтяную эмульсию из крана выкидной трубы или при отсутствии крана прямо из зазора между фланцами трубы собирают в ведро или в большую бутылку. Эмульсии дают расслоиться, т. е. постоять некоторое время (лучше на солнце), и затем при помощи сифона (резиновой трубки длиной 50—80 см) отбирают из-под слоя нефти пробу воды в необходимом количестве. В том случае, когда оказывается невозможным опробование скважины из выкидной трубы насоса, пробу приходится отбирать из мерника, куда подается водонефтяная эмульсия для отстаивания нефти и воды. Мерники обычно имеют в нижней части водосливные краны, из которых можно наполнить бутылки для химического анализа воды.

Сравнение данных, полученных при отборе проб воды и газа из глубоких скважин желонкой, пробоотборниками различных систем и из-под выкида глубинного насоса (в нефтяных скважинах), показывает, что наиболее надежные результаты по составу газа дают пробоотборники. Пробы, взятые желонками и из-под выкида глубинных насосов, не характеризуют истинный состав газа в пластовых условиях, а являются газами различных стадий разгазирования жидкости. В этих пробах обычно значительно меньше газонасыщенность по сравнению с пластовой, а следовательно, занижена и упругость, уменьшено количество метана и гелия, так как, имея очень низкую упругость в воздухе, метан и гелий в первую очередь выделяются из воды при ее подъеме к поверхности желонкой или поршнем насоса. Количество азота и аргона, наоборот, завышено, потому что упругость его в воздухе сравнительно велика и он в гораздо меньших количествах теряется в атмосферу, чем метан и гелий.

Отбор проб воды для спектрального анализа

Бутылки для отбора проб на спектральный анализ моются однопроцентным раствором соляной кислоты, хлорной известью или чистым речным кварцевым песком. После обработки одним из указанных выше способов бутылка тщательно ополаскивается сначала простой, а затем дистиллированной водой. Для закупорки бутылки применяются резиновые или корковые пробки. Резиновые пробки кипятят предварительно в однопроцентном

растворе соды, затем промывают дистиллированной водой, однопроцентным раствором соляной кислоты и снова ополаскивают несколько раз водой. Корковые пробки предварительно кипятят в течение часа в дистиллированной воде. В подготовленную бутылку из водопункта (родника, колодца, скважины, шахты и пр.) отбирается проба воды, бутылка плотно закрывается пробкой и снабжается этикеткой.⁶ Наполнение водой производится не до самого верха бутылки, оставляется воздушный зазор в 3—4 см.

Хранение воды в бутылках для спектрального анализа должно быть максимально коротким и занимать лишь то время, которое необходимо для доставки бутылки в полевую лабораторию. В лаборатории пробы подвергаются выпариванию для получения сухого остатка, необходимого для производства спектрального анализа. Выпаривание осуществляется в кварцевых или фарфоровых глазированных чашках, причем чашки должны быть новые чистые, не употреблявшиеся в химической лаборатории. Перед выпариванием испытуемую воду следует предварительно подкислить серной кислотой из расчета 2 мл H_2SO_4 на 500 мл воды (серная кислота должна быть проверена методом спектрального анализа на чистоту).

Чашки при выпаривании наполняются не более чем на $\frac{3}{4}$ их емкости. Выпаривание производится на песчаной бане, причем нужно все время следить, чтобы вода не закипела. Вода наливается в чашки непосредственно из бутылки, которая с поверхности должна быть тщательно вымыта и вытерта. Особое внимание должно быть обращено на предохранение выпариваемой воды от попадания в нее пыли. Для этого над чашками можно установить перевернутые воронки с большим диаметром, чем чашки. Выпаривание производится до прекращения выделения белых паров серной кислоты.⁷ Количество сухого остатка, необходимого для спектральных определений 20 элементов, должно составлять не менее 60 мг. Сухие остатки при помощи бритвенного лезвия переносятся в чистые стеклянные пробирки, закрывающиеся каучуковыми пробками, обработанными так же, как и пробки, используемые для закупоривания бутылок с пробой воды. На пробирки наклеиваются этикетки с указанием номера пробы. Если сухой остаток не расплывается на воздухе, его можно упаковать в восковую.

Отбор проб воды для определения некоторых металлов (Zn, Pb, Cu, Mo, U)

Определение металлов Zn, Pb, Mo, Cu и других в водах производится главным образом с целью выявления месторождений этих металлов.

⁶ См. приложение 3.

⁷ Серная кислота добавляется для перевода всех солей, содержащихся в воде, в сульфаты.

Отбор проб воды можно производить из источников, эксплуатируемых колодцев, самоизливающих скважин, шурфов, поверхностных водотоков и болот. Из старых горных выработок пробы можно брать только после предварительной откачки воды. Из поверхностных водотоков в первую очередь надо отбирать пробы из ручьев, питающихся за счет подземного стока.

В районах с избыточным увлажнением и большим количеством водоисточников пробы воды целесообразно отбирать в наиболее сухое время года; в районах с аридным климатом — во время наиболее высокого стояния уровня грунтовых вод (при максимальном количестве водоисточников).

Расположение и количество точек отбора проб воды зависит от масштаба проводимых работ. Пробы необходимо отбирать из водопунктов: а) расположенных на участках пересечения долинами важнейших геологических формаций, в том числе интрузий; б) приуроченных к местам пересечения долинами контактов пород, которые в изучаемом районе часто характеризуются рудоносностью, а также больших зон смятия и тектонических нарушений.

Пробы воды отбираются в бутылки и закрываются пробками, подготовленными так же, как для проб, предназначенных для спектрального анализа. Пробы для анализа на Zn, Pb и Cu должны быть подкислены спектрально проверенной на отсутствие металлов соляной кислотой 2 : 1 из расчета 2 мл кислоты на 1 л воды. Для определения молибдена и урана берут отдельную пробу, не подкисляя ее HCl.

Пробу необходимо очень плотно закупорить, так как нужно обеспечить максимальное сохранение первоначального солевого и газового состава исследуемой воды. Герметичность достигается применением бархатных корковых пробок, плотно прилегающих к горлышку бутылки.

Объем проб воды для различных видов анализа

1. Для полевого сокращенного анализа, при котором определяются только главные компоненты химического состава ($\text{Na} + \text{K}$, Ca, Mg, Cl, SO_4 , HCO_3 и CO_3) берут 0,5 л воды. Для определения тех же компонентов в стационарной лаборатории требуется не менее 1 л воды.

2. Для полного анализа (определения главных компонентов, второстепенных и некоторых из микрокомпонентов) отбирают 2—5 л воды (в зависимости от величины минерализации).

3. Для спектрального анализа объем пробы должен обеспечить величину сухого остатка после выпаривания не менее 60 мг. Обычно берут на спектральный анализ от 250 мл (для минерализованных вод) до 1 л (для пресных вод).

4. Объем пробы для определения металлов — Mo, Zn, Cu, по данным А. А. Бродского, должен быть 0,3—0,5 л, для определения Pb — 0,8—1,0 л.

5. Объем пробы для определения урана различен в зависимости от того, каким методом предполагается определять уран. Для люминесцентного метода отбирают объем 0,25—0,3 л, для колориметрического метода — 1 л.

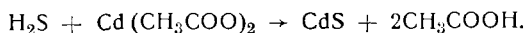
Хранение и консервация проб воды

При хранении проб воды происходит изменение ее химического состава. Это изменение тем интенсивнее, чем больше срок между отбором пробы и ее анализом, чем выше температура, при которой хранится проба, чем меньше герметичность закупорки пробы, чем больше реакция воды отличается от нейтральной и т. д. Изменение химического состава воды при хранении происходит благодаря различным микробиологическим процессам, потери CO_2 и других газов, реакциям окисления, которые ведут к выпадению в осадок некоторых элементов, растворения стенок бутылки и т. д. С целью удержания нестойких компонентов в растворе прибегают к консервации проб воды.

Для предохранения воды от различных микробиологических реакций ее консервируют путем прибавления хлороформа из расчета 1 мл на 1 л воды.

Во избежание изменения состава вследствие потери углекислоты через воду пропускают ток CO_2 до ярко выраженной кислой реакции. При этом обеспечивается удержание в растворе Ca, Mg и Fe.

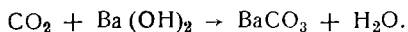
Консервация воды на H_2S и сульфиды производится при помощи раствора уксуснокислого кадмия, который связывает сульфиды в нерастворимый желтого цвета осадок $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Реакция идет по схеме



$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ добавляется из расчета 100 мл 4-процентного раствора на 500 мл воды.

Отбор пробы производится следующим образом: 100 мл $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ помещают в колбу, предназначенную для консервации воды, колбу плотно закрывают пробкой и взвешивают. Затем воду из испытуемого объекта наливают в колбу с уксуснокислым кадмием, закрывают пробкой и отправляют в лабораторию. При анализе сернистый кадмий разлагают соляной кислотой и по количеству выделившегося сероводорода судят об общем содержании сульфидов в данной пробе воды.

Консервация воды на CO_2 (суммарную) производится при помощи гидрата окиси бария, который связывает CO_2 в виде нерастворимого BaCO_3 . Реакция идет по схеме



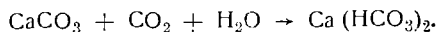
Гидрат окиси бария добавляется в количестве 100 мл насыщенного раствора на 500 мл воды. Колбы, предназначенные для

консервации CO_2 , предварительно подготавливаются: через них продувается в течение 3—5 минут воздух, прошедший через натронную известь для освобождения от CO_2 . Затем в колбу наливают 100 мл прозрачного насыщенного раствора едкого бария, закупоривают колбу резиновой пробкой и взвешивают.

В подготовленную бутылку наливают пробу воды из исследуемого водопункта, закрывают пробкой и отправляют в лабораторию.

При анализе карбонат бария разлагают кислотой и определяют суммарное количество связанной CO_2 в пробе. Зная содержание CO_3 и HCO_3 в исследуемой воде, по разности находят CO_2 свободную.

Консервация воды на агрессивную угольную кислоту производится при помощи добавки мелко истертого химически чистого мрамора (CaCO_3). Агрессивная угольная кислота способна растворять углекислый кальций по схеме



По изменению содержания иона HCO_3 в пробе воды с мрамором по сравнению с HCO_3 в исходной воде вычисляют количество агрессивной CO_2 . Отбор пробы производится следующим образом: бутылка емкостью 0,25—0,5 л заполняется сифонным способом исследуемой водой. В бутылку прибавляют 2—3 г (чайную ложку) порошка мрамора. Бутылку закупоривают пробкой, заливают замазкой и в таком виде транспортируют в лабораторию.

Консервация пробы на железо производится потому, что железо нередко присутствует в водах в виде закисного, двухвалентного. Оно легко окисляется кислородом воздуха при выходе воды на поверхность, а затем благодаря гидролитическому разложению выпадает из раствора. Консервация осуществляется или при помощи ацетатного буферного раствора (с величиной $\text{pH} = 4$), или при помощи серной кислоты и сернокислого аммония. Для вод с небольшим содержанием железа применяется обычно ацетатный буфер, добавляющийся в количестве 3—5 мл на каждые 100 мл воды. При значительном содержании железа к воде для консервации прибавляют H_2SO_4 (1 : 1) и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (сухой) из расчета 5 мл серной кислоты и 0,5—0,75 г сернокислого аммония на 0,5 л исследуемой воды.

Консервация проб воды для определения окисляемости производится при помощи серной кислоты, которая прибавляется для предохранения пробы от возможных в ней процессов разложения и окисления органических веществ. Серная кислота (1 : 1) добавляется из расчета 5 мл H_2SO_4 на 0,5 л воды.

Консервация воды на определение кремневой кислоты производится в том случае, если предполагается длительное хранение пробы (несколько месяцев). Кремневая кислота при этом может дополнительно раствориться при взаимодействии воды со

стеклом бутылки; особенно интенсивным процесс растворения оказывается при хранении проб с ярко выраженной щелочной реакцией. Для предохранения пробы рекомендуется внутреннюю стенку бутылки заливать тонким слоем парафина, который защитит воду от взаимодействия со стеклом.

Отбор проб воды на микробиологический анализ

Микроорганизмы широко распространены в природе. Они присутствуют в воздухе, в различных водоемах, на поверхности любых твердых тел и т. д. Поэтому при опробовании подземных вод на бактериологический анализ весьма легко можно занести бактерии извне в отбираемую пробу. Во избежание этого необходимо тщательное соблюдение определенных правил отбора, которые дают возможность произвести опробование в стерильных условиях.

Методы микробиологического анализа воды распадаются на две группы: методы изучения микроорганизмов непосредственно под микроскопом и методы посева испытуемого образца на различные питательные среды. Вторая группа методов, наиболее широко применяющаяся, требует особенно тщательного отбора проб воды в строго стерильных условиях.

Посуда для взятия проб на микробиологический анализ предварительно подвергается стерилизации. Используются обычно небольшие бутылочки емкостью 200—250 мл. Бутылочки моются, споласкиваются несколько раз дистиллированной водой, закрываются пробками из стерилизованной ваты, заворачиваются в индивидуальные бумажные пакеты и в таком виде помещаются в сушильный шкаф на 1—2 часа при температуре 160°C. По окончании стерилизации прекращают обогрев сушильного шкафа, по охлаждении бутылок их вынимают из шкафа и хранят в защищенном от пыли месте в тех же бумажных пакетах. Отбор пробы в подготовленные описанным выше способом бутылки производят следующим образом: бутылка вынимается из бумажного пакета и горлышко ее открывается непосредственно у исследуемого водопункта. Перед взятием воды горлышко прожигается с внутренней и внешней стороны на спичке или спиртовке. Также слегка прожигается и ватка, которой было закрыто горлышко бутылки. Затем бутылка быстро погружается в лунку источника (или другого какого-либо водоема) или подставляется под струю воды (если опробуется самоизливающая скважина), наполняется и закрывается прожженной ваткой, затем резиновой пробкой, предварительно прокипяченной, сверху завязывается восковой, снабжается этикеткой,⁸ помещается вновь в бумажный пакет и в таком виде транспортируется в лабораторию.

⁸ См. приложение 4.

Опробование водопунктов на микробиологический анализ различно в зависимости от характера вскрытия водоносного горизонта. Из источников и фонтанирующих скважин пробы отбираются прямо стерильной бутылкой описанным выше способом. Из неглубоких колодцев и скважин ручного бурения пробы берут микробиологическими батометрами различных систем. Простейшим является прибор А. В. Францева (рис. 19), представляющий собой несколько видоизмененную бутылку Мейера. Это стерильная полулитровая бутылка 1, закрепленная в утяжеленной металлической оправе 2. В бутылку вставлена резиновая пробка 3 с металлическим ушком 4. От металлической оправы 2 идет трос 5, на котором спускают прибор в колодец или скважину. К этому же тросу, но несколько слабее, привязана резиновая пробка 3. Прибор опускают на необходимую глубину, рывком за трос выдергивают резиновую пробку и вода из колодца или скважины поступает в бутылку. Затем прибор извлекают на поверхность, отливают немного воды из бутылки, закрывают горлышко прожженной на спичке ваткой, завязывают сверху восковой, снабжают этикеткой и в таком виде транспортируют в лабораторию.

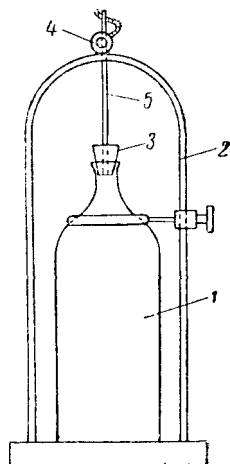


Рис. 19. Батометр Францева.

1 — бутылка; 2 — металлическая оправка; 3 — резиновая пробка; 4 — металлическое ушко; 5 — трос.

При исследовании глубоких колодцев и скважин применяются различные микробиологические батометры, в основе которых положен принцип использования эвакуированных сосудов. К таким батометрам относятся приборы Б. Л. Исаченко (1907), Б. С. Буткевича (1932), Цобелла (1946) и др. Батометр Буткевича (рис. 20) состоит из стеклянного сосуда 1, объемом около 200 мл. Сосуд помещен в металлическую оправу 2. Верхним концом сосуд присоединяется к крану 3, который открывается при помощи посыльного груза 4. Металлическая оправка 2 и посыльный груз 4 укреплены на тросе 5. Стеклянный сосуд 1 предварительно стерилизуется, для чего через него пропускают струю пара. Пар вытесняет воздух, после чего сосуд герметически закупоривают. В нем создается вакуум, так как при охлаждении пар конденсируется с резким уменьшением объема. Стерилизованный эвакуированный сосуд помещают в металлическую оправку и при помощи троса опускают на нужную глубину. Затем туда посылают по тросу груз, который открывает кран, вследствие чего происходит заполнение сосуда исследуемой водой. Батометр Буткевича может с успехом применяться для опробования при глубинах скважин не выше 400 м. На большей глубине эвакуированные стеклянные сосуды не выдерживают

давления воды и лопаются. Указанный недостаток исключен в батометре Цобелла, в котором вместо стеклянного сосуда имеется каучуковая бутылка с упругими стенками. После стерилизации бутылки ее откачивают для разряжения насосом и в сплюсненном виде закрывают пробкой, в которую вставлена стеклянная трубка с запаянным концом. Каучуковая бутылка помещается в специальную раму и на металлическом тросе опускается в скважину на нужную глубину. Затем посылают по

тросу груз, который отбивает запаянный конец стеклянной трубки. Стенки бутылки расширяются, и вода под давлением поступает в бутылку.

При опробовании различных водопунктов на микробиологический анализ существенное значение имеет срок хранения отобранных проб. Так как количество бактерий в пробах воды может быстро и сильно изменяться как в сторону увеличения, так и уменьшения, необходимо производить анализ проб возможно быстрее после их отбора. Рекомендуется делать посевы исследуемых образцов на соответствующие питательные среды тотчас после отбора пробы. Если ставится задача только качественного изучения бактериального населения воды, пробы воды могут без особого ущерба храниться до момента анализа 30—40 дней. Хранить пробы следует при температуре не выше $+1$ $+5^{\circ}\text{C}$.

ОПРОБОВАНИЕ ГОРНЫХ ПОРОД

При комплексном гидрохимическом опробовании подземных вод обязательно изучение водовмещающих пород, которые являются одним из важных звеньев системы: порода — вода — газ — живое вещество.

Воднорастворимые соединения в горных породах находятся: а) в твердой фазе — это, главным образом, соли и адсорбированные ионы; б) в виде так называемого «горного» раствора. В твердой фазе в породах присутствуют разнообразные соли. Такие, например, хорошо растворимые и широко распространенные соли, как галит, гипс, различные карбонатные соединения и прочие, иногда нацело слагают горные породы, образуя пласты, линзы, штоки, или же рассеяны в породах в виде кристаллов той или иной величины. Адсорбированные ионы входят в поглощающий комплекс горных пород. В составе поглощенных ионов присутствуют катионы, находящиеся обычно в количествах, легко поддающихся определению и поэтому хорошо изученные, и анионы, изученные плохо, так как содержание их выражается, как правило, ничтожными величинами.

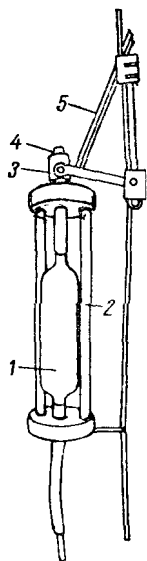


Рис. 20. Батометр Буткевича.

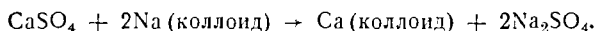
1 — стеклянный сосуд; 2 — металлическая оправа; 3 — кран; 4 — посыльный груз; 5 — трос.

Помимо солей в твердой фазе и адсорбированных ионов, горные породы всегда содержат пропитывающий их «горный» раствор. Природа «горного» раствора изучена недостаточно. Под этим термином в настоящее время понимают⁹ небольшие количества ионно-молекулярных растворов различной концентрации, имеющих в породах, залегающих ниже или выше водонасыщенных пластов. Извлеченные из обнажений или из скважин «сухие», на первый взгляд, породы обладают относительно высокой электропроводностью, и при хранении на их поверхности обычно появляются солевые выцветы. Оба эти явления представляют собой результат передвижения солей из толщи образца к поверхности в форме ионно-молекулярного раствора под действием капиллярных сил.

Таким образом, для гидрогеохимического изучения горных пород необходимо определение в них суммы ионов и солей, распределенных в «горном» растворе, в виде твердых солей и в виде адсорбированных ионов. А. Н. Бунеев предлагает называть эту сумму ионно-солевым комплексом горных пород.

Изучение ионно-солевого комплекса пород осуществляется методами водных вытяжек и выжимок. Водные вытяжки дают самое общее представление о количестве воднорастворимых солей в породах и об их примерном качестве. Они не отражают истинного состава ионно-солевого комплекса, поскольку добавляющаяся в процессе вытяжки вода нарушает достигнутое в породе равновесие между отдельными компонентами этого комплекса. Степень нарушения равновесия различна в зависимости от способа приготовления вытяжки. Поэтому вытяжки, приготовленные из одного и того же образца неодинаковыми методами, дают обычно совершенно несравнимые результаты. Благодаря реакциям катионного (а возможно, и анионного) обмена между адсорбированными ионами породы и компонентами, переходящими в вытяжку из «горных» растворов или твердых солей, в вытяжке образуются новые солевые комбинации, не характерные для ионно-солевого комплекса данной породы. Например, приготовление водной вытяжки из загипсованных пород сопровождается новообразованием в растворе сульфата натрия, в породе не присутствующего.

Реакция идет по схеме



Водная вытяжка не отражает также истинной концентрации «горного» раствора, так как добавленная к породе вода в десятки и сотни раз разбавляет этот раствор. Исследования показали, что многие породы, макроскопически не засоленные, пропитаны высокоминерализованными «горными» растворами,

⁹ А. Н. Бунеев. Основы гидрогеохимии минеральных вод осадочных отложений. Медгиз, 1956.

но так как этих растворов очень мало, то вытяжки из таких пород обычно оказываются совершенно пресными.

Однако несмотря на столь существенные недостатки, методика водных вытяжек все же весьма широко используется при гидрогеологических исследованиях, так как относится к числу быстрых и дешевых способов изучения гидрогеохимических особенностей пород. Приготовленные одинаковым способом, вытяжки дают возможность сравнивать между собой различные водовмещающие породы по степени их общей засоленности и сопоставлять полученные результаты с химическим составом подземных вод. Особенно такое сопоставление дает хорошие результаты для подземных вод верхней гидродинамической зоны, так как формирование химического состава вод этой зоны происходит, главным образом, при непосредственном выщелачивании горных пород атмосферными, инфильтрационными водами.

Представление о качественном и количественном составе «горных» растворов дают выжимки из пород. Они производятся путем отжатия тем или иным способом содержащегося в породе «горного» раствора. Для получения выжимок, осуществляющихся под большим давлением, требуется применение специальной аппаратуры. Анализ отжатых в процессе выжимок растворов затруднен из-за весьма малого их объема. Несмотря на все эти трудности, выжимки, приготовляемые по методике, разработанной Государственным гидрохимическим институтом АН СССР, за последнее время начинают широко входить в практику гидрогеологических работ, поскольку дают возможность изучать одну из главных составных частей ионно-солевого комплекса пород («горный» раствор). Следует только иметь в виду, что так же, как и водные вытяжки, выжимки не дают полного представления о ионно-солевом комплексе, так как не позволяют судить о составе твердых воднорастворимых солей в породах и об адсорбированных ионах.

Отбор образцов пород для приготовления вытяжек производится из естественных обнажений и из различных выработок — скважин, шурфов, канав и пр. Для приготовления водной вытяжки необходимо не менее 200 г породы. Обычно отбирают образец с некоторым избытком по весу — 250—300 г. Различают: точечный и бороздовый способы отбора образцов. При точечном отборе образцы необходимого веса берутся из обнажения или горной выработки из определенной точки, причем рекомендуется из обнажений брать с глубины не менее 10—15 см от поверхности. Обычно точечный способ опробования применяется при изучении скальных коренных пород. Он дает возможность получить представление о примерном количестве и составе солей пласта в данной его точке.

Бороздовый способ используется, как правило, при опробовании рыхлых отложений. По этому способу пробы отбираются

из каждой литологической разности пород при помощи борозды. Борозда проводится от кровли до подошвы пласта. Порода со всей борозды собирается на лопату, доску или лист фанеры, тщательно перемешивается, и квартованием отбирается средняя проба ее весом 250—300 г. Бороздовый способ дает возможность получить представление о среднем содержании солей в данной литологической разности. Он широко применяется при изучении степени засоленности рыхлых отложений в районах искусственного орошения.

Отбор образцов пород для приготовления выжимок производится из естественных обнажений и из различных горных выработок. Вес образца должен составлять не менее 0,5 кг. Результаты выжимок зависят от влажности исследуемого образца. Для получения надежных данных, соответствующих природным условиям, выжимки должны приготавливаться из образцов естественной влажности. Для сохранения естественной влажности в образце от момента его отбора до обработки в лаборатории образцы при отборе парафинируют. С этой целью образец, вырезанный из стенки обнажения или взятый из какой-либо горной выработки, опускают в расплавленный парафин и, равномерно вращая его, покрывают слоем парафина толщиной не менее 1 мм.

Образцы пород для вытяжек и выжимок снабжаются соответствующими этикетками.¹⁰

Приготовление водных вытяжек осуществляется различными способами. Варьируют: степень размельчения породы для вытяжки, отношение веса воды к весу образца, длительность взбалтывания образца с водой и т. д. Состав вытяжки зависит от способа ее приготовления. Для получения сравнимых результатов необходимо пользоваться единообразной методикой. В гидрогеологической практике наиболее часто применяется методика, разработанная почвоведом. По этой методике поступают следующим образом:

1. Образец породы измельчается в фарфоровой ступке и просеивается через сито с диаметром отверстий в 1 мм. Для вытяжки используются фракции меньше 1 мм.

2. Отвешивается 200 г измельченного образца (на технических весах) и помещается в сухую чистую колбу емкостью 1—1,5 л.

3. Отмеривается точно 1 л дистиллированной воды (при помощи мерной колбы); вода эта переливается в колбу с исследуемым образцом. Смесь энергично взбалтывается в течение 3 минут и оставляется на сутки для отстаивания.

4. После отстаивания смесь фильтруют через сухой складчатый фильтр в сухую чистую колбу. В полученном фильтрате определяют воднорастворимые компоненты.

¹⁰ См. приложение 5.

Приготовление солянокислых вытяжек производится в том случае, когда необходимо определить общее количество карбонатов и гипса в породе. Карбонаты и гипс в соответствии со своей слабой растворимостью в водную вытяжку переходят только частично. Растворимость их сильно возрастает в присутствии соляной кислоты. Солянокислая вытяжка для определения общего содержания гипса в породе приготавливается следующим образом:

1. Образец породы измельчается в фарфоровой ступке и просеивается через сито с диаметром отверстий в 1 мм. Для вытяжки используются фракции меньше 1 мм.

2. Отвешивается на технических весах 100 г измельченного образца, помещается в сухой, чистый химический стакан объемом на 800 мл и обрабатывается 500 мл 5-процентной по весу соляной кислотой.

3. Смесь прогревается в течение одного часа на электрической плитке при температуре 70—80°C, после чего фильтруется через сухой складчатый фильтр. В фильтрате весовым путем определяют сульфатный ион, количество которого затем пересчитывается на гипс.

Определение суммарного содержания карбонатов в породе производится также при помощи солянокислой вытяжки и основано на том, что карбонаты разлагаются соляной кислотой с выделением углекислоты. Углекислота улавливается специальными приборами и по весу ее судят о количестве карбонатов в исследуемом образце.

Приготовление выжимок путем отпрессовывания используется главным образом для пород, имеющих более или менее значительную естественную влажность. Прибор для получения выжимок отпрессовыванием разработан Н. А. Крюковым (1947). Этот прибор (рис. 21) состоит из толстостенного металлического цилиндра 1, установленного на подставке 2, снабженной отверстием для стока «горного раствора». Поверх подставки 2 помещается «грибок» 3, в центре которого проходит отверстие, а по верхней поверхности располагаются радиальные и концентрические желобки, наклоненные в сторону отверстия. Между «грибком» 3 и подставкой 2 прокладывается резиновое кольцо 4, обеспечивающее герметичность в местах стыка между «грибком», цилиндром и подставкой. На грибок накладывается металлическая сетка 6, имеющая отверстия, соответствующие желобкам на «грибке». Поверх сетки между двумя листками фильтровальной бумаги помещается слой кварцевого песка толщиной в 2—3 мм. На песок с уплотнением загружается исследуемый образец породы. На поверхность породы укладываются резиновая 5 и текстолитовая 7 прокладки. Спрессовывание породы производится поршнем 8, на который давит пресс, установленный на площадке 10. Отжатый раствор поступает в приемник 9, снабженный сосудом 11, обеспечивающим водяной за-

твор для предохранения жидкости в приемнике от испарения.

Цилиндр 1 вмещает около 300 г породы. Давление на породу производится при помощи гидравлического пресса. Мощность пресса должна быть согласована с величиной давления, которое необходимо достигнуть для отпрессовывания «горного» раствора. Опыт показывает, что достаточным является давление до 500—1000 кг/см². При площади поршня 8 в 10 см² нужно применять 10-тонный пресс, чтобы обеспечить указанное давление. При отпрессовывании «горных» растворов давление следует увеличивать постепенно, чтобы раствор выделялся по возможности равномерно из всей массы породы.

Продолжительность отпрессовывания зависит от фильтрующей способности породы и от ее влажности. Практически отпрессовывание продолжают от 2 до 5 часов. Если однократное отпрессовывание не дает нужного количества раствора для анализа, его повторяют с новой порцией породы. Потребное количество раствора для анализа зависит от концентрации раствора и от методов применяемого анализа. Опыт показывает, что если использовать микрометоды, то достаточно 5—10 мл, чтобы провести полный анализ.

Приготовление выжимок путем вытеснения спиртом производится в том случае, если порода имеет низкую естественную влажность. Вытеснение спиртом осуществляют в различных при-

борах. Наиболее простым является прибор Н. А. Комаровой (1947). Он состоит (рис. 22) из стеклянных трубок 1, 2, 3, свинчивающихся с помощью соединительных муфт 4, 5. Общая длина трубок — 1—1,5 м. В месте стыка трубок помещаются резиновые прокладки. Муфты соединяются со стеклом трубок с по-

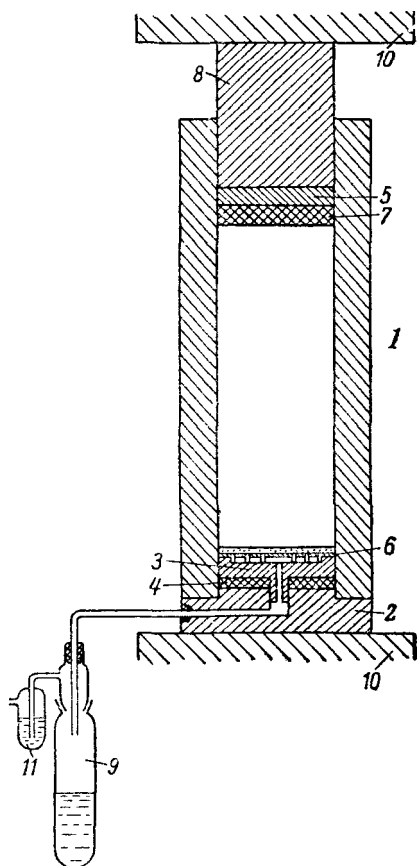


Рис. 21. Прибор Крюкова.

1 — цилиндр; 2 — подставка; 3 — грибок; 4 — резиновая прокладка; 5 — резиновая прокладка; 6 — сетка; 7 — текстолитовая прокладка; 8 — поршень; 9 — приемник; 10 — площадка гидравлического пресса; 11 — ловушка.

мощью менделеевской замазки. На нижнюю трубку навинчивается стеклянная воронка 6, между воронкой и трубкой зажимается эбонитовая пластинка с отверстиями, покрытая бумажным фильтром. Конек воронки соединяется с приемником 7, пробиркой или бюреткой с водяным затвором 8. Порода загру-

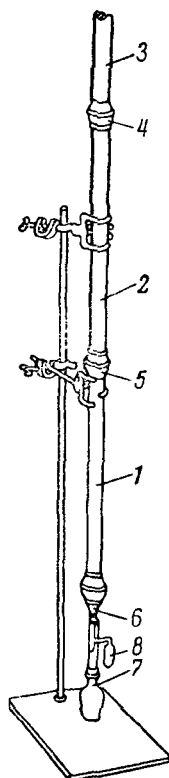


Рис. 22. Прибор Комаровой.

1, 2, 3 — стеклянные трубки; 4, 5 — соединительные муфты с резиновыми прокладками; 6 — стеклянная воронка; 7 — приемник; 8 — бюретка с водяным затвором.

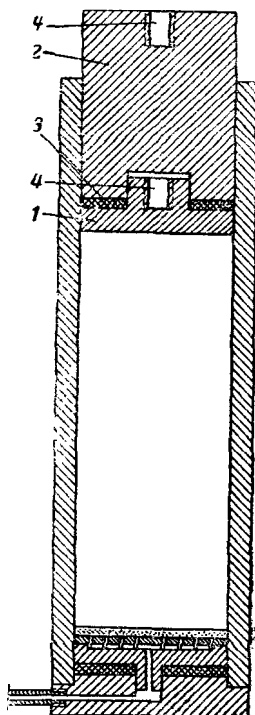


Рис. 23. Прибор Крюкова.

1 — грибовидный отросток; 2 — основной поршень; 3 — резиновая прокладка; 4 — отверстия с нарезкой.

жается в трубку по частям, каждая порция ее уплотняется стеклянной палочкой с надетой на ее конец резиновой пробкой. Над поверхностью породы наливается слой спирта высотой 10—40 см. Выделившийся из породы раствор и следующий за ним спирт легко отделить друг от друга, если применять спирт, подкрашенный бромтимол-блау.

С целью ускорения процесса вытеснения раствора спиртом в приборе Комаровой применяется добавка песка к исследуемому образцу, что увеличивает коэффициент фильтрации образца. Для этого навеска породы 200—300 г растирается в фарфоровой ступке с кварцевым песком (промытым соляной кислотой и прокаленным). Соотношение песка и породы зависит от влажности и от степени уплотнения. Применяются соотношения от 0,25 : 1 до 2 : 1.

Ускорение можно достигнуть также, если вытеснение раствора спиртом проводить под давлением в приборе Н. А. Крюкова. Этот прибор весьма похож на прибор для отпрессовывания «горных» растворов того же автора. Конструкция нижней части у них одинакова. Различие заключается в устройстве поршня (рис. 23). Он состоит из двух частей — грибовидного отростка 1 и основного поршня 2. Отросток грибовидной части поршня входит в углубление основного поршня, не упираясь в него, так как между поршнями имеется резиновая прокладка 3. Для извлечения обеих частей поршня из прибора служат отверстия 4, имеющие нарезку. Извлечение производится специальным ключом. Образец помещается поверх слоя песка, который насыпается на дно прибора. Над образцом наливается слой спирта в количестве 20—25 мл. В спирт добавляется какой-либо индикатор (например, бромтимол-блау). Затем вставляется поршень и в дальнейшем опыт проводится так же, как и при отпрессовывании без спирта.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ

ПОЛНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД И ВЫТЯЖЕК ИЗ ПОРОД

МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Задачей количественного анализа является точное определение количественных соотношений составных частей вещества. Количественному анализу всегда предшествует качественный анализ, который дает возможность установить, из каких элементов или соединений состоит данное вещество. Качественный анализ при изучении подземных вод производится для ограниченного числа компонентов без предварительного разделения их друг от друга. Определяются только компоненты, имеющие специфические реакции, позволяющие открывать их при совместном присутствии. Качественный анализ при изучении подземных вод выполняет вспомогательные функции, он дает возможность выбирать для количественного анализа наиболее подходящие методы и определять величины исходных объемов или навесок исследуемой воды, необходимые для анализа.

Количественный анализ осуществляется при помощи следующих методов:

1. Метод весового анализа основан на взвешивании нерастворимых осадков, имеющих определенный состав, получающихся по реакции между искомым компонентом и вспомогательным реактивом (или рабочим реактивом).

2. Метод объемного анализа основан на измерении объема рабочего реактива известной концентрации, требующегося для реакции с определяемым веществом.

3. Электрохимические методы анализа основаны на применении электрической энергии либо для количественного выделения из раствора определяемого компонента, либо для фиксирования конца реакции между определяемым компонентом и рабочим реактивом.

4. Оптические методы анализа, сюда относятся: колориметрический анализ, основанный на сравнении окрасок исследуемых и стандартных растворов, нефелеметрический анализ,

основанный на сравнении мутностей исследуемых и стандартных растворов, спектральный анализ, основанный на наблюдении интенсивности характерных для данного элемента спектральных линий.

НЕКОТОРЫЕ ПРАКТИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ВЕСОВОГО АНАЛИЗА

1. При работе с пресными и солоноватыми водами исходный объем исследуемой воды для анализа отмеривается при помощи мерной посуды — пипетки или мерной колбы. Величина объема зависит от содержания искомого компонента в воде, найденного ориентировочно по данным качественного анализа. Объем рассчитывается таким образом, чтобы вес осадка был в пределах от 0,05 до 0,3 г. Например, по данным качественного анализа известно, что количество $\text{SO}_4^{''}$ составляет в исследуемой воде около 0,1 г/л.

Найти необходимый объем воды для весового определения $\text{SO}_4^{''}$.

Из соотношения

$$\begin{array}{r} 233 - 96 \\ 0,05 - x \end{array}$$

определяем

$$x = \frac{96}{233} \times 0,05 = 0,02 \text{ г},$$

где x — количество $\text{SO}_4^{''}$, отвечающее весу осадка BaSO_4 в 0,05 г; 96 — молекулярный вес $\text{SO}_4^{''}$; 233 — молекулярный вес BaSO_4 .

Из соотношения

$$\begin{array}{r} 1000 \text{ мл} - 0,1 \text{ г} \\ x - 0,02 \text{ г} \end{array}$$

находим

$$x = \frac{1000 \cdot 0,02}{0,1} = 200 \text{ мл},$$

где x — объем исследуемой воды, который необходимо взять для анализа.

Пипетки и мерные колбы, при помощи которых отмеривается исследуемая вода, должны быть предварительно тщательно вымыты и сполоснуты исследуемой водой.

2. При работе с солеными водами и рассолами нельзя пользоваться для анализа объемами исследуемой воды, так как отмеривание объемов производится с точностью до одной капли, а каждая капля рассола содержит большое количество растворенных веществ. Для соленых вод и рассолов при весовом анализе пользуются навесками. Навеску удобно отбирать при помощи специальной весовой пипетки (рис. 24). В пипетку наливают рассол и взвешивают ее при закрытой пробке и колпачке. Затем отверстие в пробке устанавливают против отвер-

ствия в горлышке пипетки (чтобы был доступ воздуха в пипетку), снимают колпачок с носика пипетки и в химический стакан отливают необходимое количество рассола. Колпачок закрывают и пипетку взвешивают вторично. Разность первого и второго взвешиваний даст вес отобранной пробы — навески. Величина навески рассола должна быть такой, чтобы вес осадка был от 0,05 до 0,3 г. Например, известно (по данным ориентировочных определений), что в рассоле содержится 20 г SO_4 ". Определить вес исходной навески, необходимой для весового определения SO_4 ".

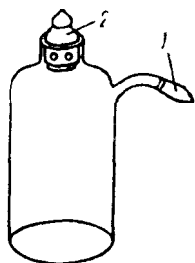


Рис. 24. Весовая пипетка.

1 — носик пипетки; 2 — крышка пипетки.

Путем расчета, аналогичного приведенному выше, находим, что 0,3 г BaSO_4 отвечают 0,129 г SO_4 ". Составим следующую пропорцию:

$$\begin{array}{l} 1000 \text{ г воды содержит } 20 \text{ г } \text{SO}_4'' \\ x \text{ г — } 0,129 \text{ г,} \\ \text{откуда} \end{array}$$

$$x = \frac{1000 \cdot 0,129}{20} = 6,45 \text{ г,}$$

где x — вес навески рассола, которую необходимо взять для анализа.

К навеске рассола, взятой при помощи весовой пипетки, добавляют дистиллированную воду таким образом, чтобы общий объем жидкости для осаждения искомого компонента был не менее 50 мл. Объем добавленной дистиллированной воды при расчете не учитывается.

Если имеется хорошо выверенная мерная колба, то для ряда определений можно пользоваться одной навеской, разведенной в этой колбе дистиллированной водой и оттуда уже брать пипеткой необходимые объемы воды для анализа. Такой прием называется разбавлением. Разбавление исследуемых проб производят как при весовом, так и при объемном анализе. Например, если требуется разбавить воду в 10 раз, то навеску рассола в 10 г помещают в колбу на 100 мл, доливают дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Затем для анализа отбирают пипеткой 25 или 50 мл воды, что соответствует 2,5 или 5 г исходной навески, на которую ведется окончательный расчет.

3. Отмеренную тем или иным способом исследуемую воду или рассол помещают в химический стакан, опускают туда стеклянную палочку и приступают к осаждению искомого компонента. Количество осадителя рассчитывают таким образом, чтобы избыток его составлял не более 50%. Например, осаждение SO_4 " производится при помощи 5-процентного раствора BaCl_2 . Рассчитаем, сколько миллилитров BaCl_2 нужно для осаждения SO_4 ".

Из пропорции

$$\begin{array}{r} 96 — 208 \\ 0,129 — x \end{array}$$

найдем

$$x = \frac{208}{96} \times 0,129 = 0,27 \text{ г},$$

где x — количество граммов BaCl_2 , необходимое для полного осаждения всего SO_4^{2-} , находящегося во взятом объеме; 96 — молекулярный вес SO_4^{2-} ; 208 — молекулярный вес BaCl_2 .

В одном литре 5-процентного раствора BaCl_2 содержится 50 г хлористого бария. Из пропорции

$$\begin{array}{r} 1000 \text{ мл} — 50 \text{ г} \\ x — 0,27 \text{ г} \end{array}$$

найдем

$$x = \frac{0,27 \times 1000}{50} = 5,2 \text{ мл},$$

где x — количество миллилитров 5-процентного раствора BaCl_2 , необходимое для полного осаждения всего SO_4^{2-} .

Подогрев осадителя и исследуемого раствора до нужной температуры производят на электрической плитке. Осадитель приливают в стакан с исследуемой жидкостью по стеклянной палочке и, если это необходимо, по каплям. Прогрев смеси после осаждения осуществляют на песчаной или на водяной бане.

4. Фильтровать нужно через фильтр, вложенный в воронку таким образом, чтобы он не доходил до краев воронки на 0,5 см. Фильтр должен плотно прилегать к воронке; перед фильтрованием его следует смочить дистиллированной водой. Воронку с фильтром помещают в кольцо штатива, подставляют под нее чистый стакан так, чтобы скошенный конец трубки воронки касался стенки стакана. Чтобы при фильтровании поры фильтра возможно дольше не забивались частицами осадка, жидкость над осадком сливают на фильтр декантацией, стараясь не взмучивать осадок. Сливать жидкость на фильтр необходимо по стеклянной палочке (рис. 25). Палочка должна находиться либо над фильтром, либо в стакане. Слив всю прозрачную жидкость с осадка, приступают к его промыванию. С этой целью приливают к осадку в стакане 20—25 мл промывной жидкости, взмучивают весь осадок, и после того как он вновь соберется на дне, декантируют вторично. Для аморфных трудно промываемых осадков описанную операцию в стакане повторяют 5—6 раз. Затем для перенесения осадка на фильтр его взмучивают промывной жидко-

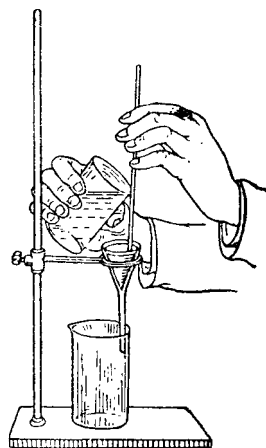


Рис. 25. Фильтрация.

стью, количество которой должно быть таким, чтобы оно поместилось на фильтр в один прием. Полученную мутную жидкость переливают на фильтр по палочке; большая часть осадка удаляется при этом из стакана. Взмучивание оставшегося в стакане осадка повторяют и продолжают до тех пор, пока весь осадок не будет перенесен на фильтр. Приставшие к стенкам стакана частицы осадка удаляют при помощи стеклянной палочки. Затем палочку тщательно промывают над фильтром жидкостью из промывалки.

Убедившись в том, что частиц осадка ни в стакане, ни на палочке не осталось, приступают к окончательному промыванию осадка на фильтре. С этой целью струю из промывалки направляют на поверхность фильтра, ближе к его верхнему краю, стараясь постепенно смыть осадок в самый низ фильтра. Прежде чем выливать новую порцию промывной жидкости на фильтр, следует дать предыдущей стечь до конца. Промывание нужно вести до тех пор, пока проба на полноту промывания покажет отрицательную реакцию на отмываемую примесь.

Вся операция фильтрования и промывания осадка должна быть проведена в один прием без перерывов. При перерывах осадок пересыхает, слипается в плотные массы и после этого его почти невозможно полностью промыть.

5. Высушивание осадка производится для того, чтобы не треснул тигель при прокаливании и чтобы не потерять осадка вследствие его разбрызгивания, если при нагревании в тигле вода начнет слишком энергично превращаться в пар. Высушивание ведут или на воздухе, или в сушильном шкафу до тех пор, когда фильтровальная бумага по определению на глаз станет сухой.

6. Прокаливание осадков следует производить в тиглях, заранее подготовленных до постоянного веса при тех же условиях, в каких будет затем прокаливаться тигель с осадком. Прокаливать можно на пламени газовых горелок, в тигельных печах и в муфелях. Прокаливание длится 15—20 минут. Затем тигель вынимают из печи, дают ему на воздухе слегка остыть (до тех пор, пока не исчезнет видимый накал тигля) и помещают его в эксикатор для охлаждения. Эксикатор не следует сразу же закрывать крышкой, так как расширившийся от нагревания воздух в эксикаторе может сбросить крышку на стол или на пол. Время остывания тиглей в эксикаторе обычно составляет 30—40 минут. Ни в коем случае нельзя взвешивать теплые тигли, так как это ведет к значительным ошибкам. Тигель считается доведенным до постоянного веса, если разница между двумя взвешиваниями его составляет не более чем 0,0002—0,0003 г.

7. Высушенный осадок на фильтре вынимают вместе с фильтром из воронки. Фильтр сворачивают таким образом, чтобы осадок оказался завернутым внутри фильтра, затем

фильтр помещают в прокаленный до постоянного веса тигель и осторожно обугливают фильтр на пламени газовой горелки или в муфельной печи, не давая фильтру воспламениться. Когда вся бумага обуглится, тигель вдвигают внутрь печи и прокаливают осадок до полного исчезновения частичек угля (от 15 до 60 минут, в зависимости от состава осадка). После взвешивания тигля с осадком, его прокаливают повторно (в течение 10—15 минут) до постоянного веса. Расхождение между двумя взвешиваниями не должно быть более 0,0002—0,0003 г.

8. Взвешивание осадка производится на аналитических весах, которые позволяют взвешивать различные тела весом не более 100 г, с точностью до 0,0002 г. При работе с аналитическими весами необходима большая осторожность. Тигли с осадками и разновески можно класть и снимать с весов только при закрытом арретире.

Тигли должны иметь примерно ту же температуру, что и весы. При взвешивании следует пользоваться исключительно боковыми дверками шкафа весов. Разновески нужно класть и снимать с чашек весов только при помощи специальных пинцетов с роговыми кончиками. Для ослабления влияния погрешностей взвешивания на результаты анализа все взвешивания необходимо производить на одних и тех же весах, пользуясь одним и тем же набором разновесок.

НЕКОТОРЫЕ ПРАКТИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ОБЪЕМНОГО АНАЛИЗА

1. При анализе пресных вод (с минерализацией менее 1 г/л) следует брать для объемного анализа 50—100 мл исследуемой пробы. Солоноватые воды отбираются в количестве 10—25 мл и к ним в титровальную колбу добавляется дистиллированная вода до объема 50—100 мл (при расчете анализа эта вода не учитывается). Соленые воды и рассолы нужно разбавлять дистиллированной водой, причем разбавление учитывается при расчете. Величина разбавления зависит от степени минерализации воды. Чем больше минерализация, тем в большее число раз необходимо разбавлять воду. Поскольку каждая капля рассола содержит весьма много растворенных веществ, исходные количества исследуемого рассола для разбавления нельзя брать при помощи какой-либо мерной посуды, в которой точность отмеривания не выше одной капли. Исходную пробу отбирают весовой пипеткой способом, описанным при изложении весового анализа; там же указано, каким образом производится разбавление навески.

2. Определенный объем исследуемой воды (исходной или разбавленной) для объемного анализа отбирают пипеткой или мерной колбой. Та и другая должны быть предварительно

тщательно вымыты и сполоснуты *исследуемой водой*. Отмеренную воду помещают в коническую колбу для титрования. Если проба набиралась пипеткой, необходимо для отжатия «последней» капли из нее закрыть плотно верхнее отверстие пальцем и нагреть рукой расширенную часть пипетки. Ни в коем случае не следует выдувать остающуюся воду в пипетке ртом. Мерную колбу после отбора ею исследуемой воды споласкивают дистиллированной водой, которую затем переливают в ту же колбу для титрования, куда помещена исследуемая вода. Колба для титрования предварительно моется и споласкивается *дистиллированной водой*.

3. Титрование производится из бюреток, укрепленных на штативе. Перед началом титрования следует проверить, заполнен ли полностью «носик» бюретки рабочим раствором. Если в «носике» есть пузырь воздуха, его необходимо удалить, пустив сильную струю из бюретки или же заполнить бюретку реактивом, затягивая его ртом через верхнее отверстие бюретки. Каждое титрование нужно производить, установив уровень жидкости в бюретке на нуле, т. е. пользоваться всегда одной и той же частью бюретки. Для получения точных результатов титрования необходимо, чтобы объем затрачиваемого рабочего реактива не превышал емкости бюретки (чтобы ее не приходилось наполнять дважды). Слишком маленькие объемы также снижают точность определения, так как увеличивается процент погрешности отсчета от измеряемой величины. Обычно в объемном анализе стараются брать такой объем исследуемой воды, чтобы на титрование ее шло около 10 мл рабочего реактива. Отсчет по бюретке производится по нижнему мениску, причем на этом уровне нужно поместить глаз при отсчете, иначе будет большая погрешность при измерении объема.

4. Определение одного и того же компонента в исследуемой воде следует вести в двух параллельных пробах, причем разница между отсчетами в них не должна превышать 0,1 мл.

ПОЛНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

Понятие «полный» химический анализ условно, так как в него вкладывается различное содержание в зависимости от наличия разработанных методов определения того или иного компонента и от целей анализа. В практике гидрогеологических и гидрохимических исследований полным химическим анализом обычно называют анализ, который включает следующие определения:

1) главные компоненты — K, Na, Mg, Ca, Cl, SO₄, HCO₃ и CO₃;

2) второстепенные компоненты — NO₂, NO₃, NH₄, SiO₂, Al, Fe, органическое вещество;

3) микрокомпоненты¹ — Br, J, B, F, As, P, Sr, радиоактивные элементы, тяжелые металлы и пр.;

4) растворенные газы — H₂S, свободная CO₂, агрессивная CO₂;

5) pH и величина минерализации.

Каждый из перечисленных компонентов может анализироваться различными методами количественного анализа. В зависимости от содержания искомого компонента, требований быстроты и точности анализа, типа воды варьируют методы определений для одного и того же компонента. Ниже излагается типовый анализ вод. Приводятся методы, наиболее часто употребляющиеся в стационарных гидрохимических лабораториях. Для некоторых компонентов использована схема так называемого «классического» весового анализа. Несмотря на большие успехи, достигнутые в области применения физико-химических методов анализа, они пока еще широко не вошли в практику массовых гидрохимических анализов, выполняющихся в большинстве лабораторий по старой классической схеме. Недостаток этой схемы заключается в трудоемкости весовых определений. Однако точность метода весового анализа вполне компенсирует отмеченный недостаток, так как весовым путем можно находить и малые и большие количества компонентов с достаточной точностью.

При помощи весового анализа в водах определяются: общая минерализация, SiO₂, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, SO₄, Li, Sr. Преимущественно объемным путем анализируются: Cl, HCO₃, CO₃, органическое вещество, Br, J, B, свободная CO₂, агрессивная CO₂, H₂S. Колориметрическими методами анализа находятся: NO₂, NO₃, NH₄, F, As, P, Fe, pH, Cu, Pb, Mo, U.

Весовые определения

Среди компонентов, определяемых весовым путем, следует различать те из них, которые анализируются в порядке так называемого систематического хода анализа. К их числу относятся: SiO₂, Al + Fe, Ca, Mg, Na + K. Эти компоненты определяются из одной порции пробы последовательно с предварительным разделением друг от друга путем осаждения. K, SO₄, Li,² Sr² анализируются из других порций в отдельных пробах.

Компоненты SiO₂, Al, Fe, Ca, Mg, Na + K анализируются по двум схемам.

¹ Список определяющихся микрокомпонентов различен в зависимости от целей исследований.

² Определения Li и Sr в настоящем пособии не рассматриваются.

СХЕМА I

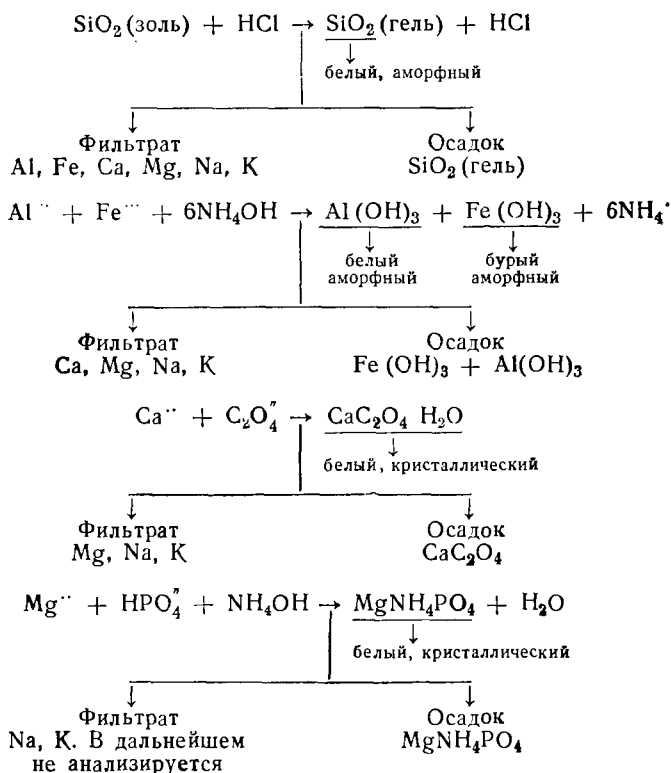
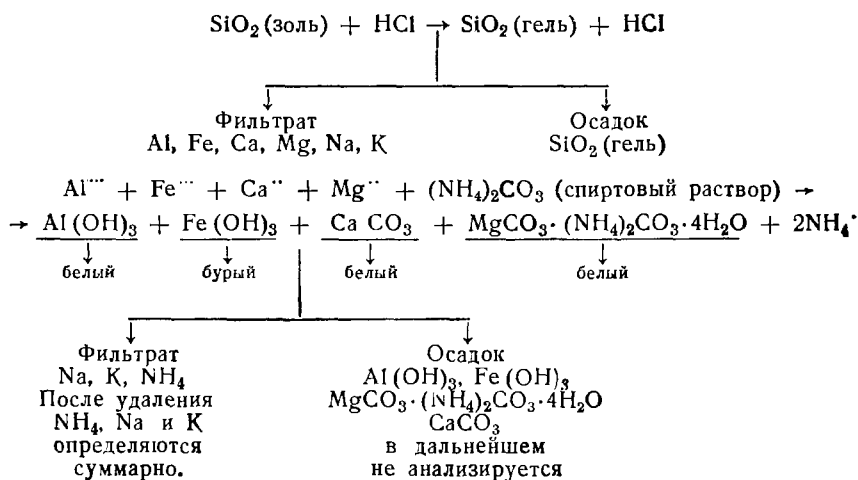


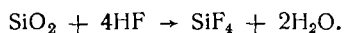
СХЕМА II



По схемам I и II анализируются пресные и солоноватые воды. Соленые воды и рассолы анализируются следующим образом: из объемов 50—100 мл исследуемой воды определяются SiO_2 и $\text{Al} + \text{Fe}$ в последовательности, указанной в схеме I. Са и Mg определяются из небольших навесок, найденных расчетным путем (см. практические указания для проведения весового анализа, пункт 2), без предварительного осаждения SiO_2 , $\text{Al} + \text{Fe}$. Также из небольших навесок находят $\text{Na} + \text{K}$, не отделяя предварительно SiO_2 .

С х е м а I

Определение SiO_2 . Кремнекислота (SiO_2) в подземных водах присутствует главным образом в коллоидном состоянии. Определение ее основано на том, что из коллоидного раствора — золя ее переводят в гель при помощи соляной кислоты. Коллоидные частицы SiO_2 обычно гидратированы, т. е. окружены оболочками воды. Эти оболочки мешают сближению коллоидных частиц и соединению их в более крупные агрегаты (коагуляции). Для дегидратации SiO_2 производят выпаривание определенного объема исследуемой воды в фарфоровой чашке, высушивают полученный сухой остаток на водяной бане и затем только обрабатывают его соляной кислотой. Обработку производят прямо в чашке, закрыв ее часовым стеклом для предохранения осадка от разбрызгивания, так как при действии на сухой остаток HCl возможно выделение CO_2 . Промывать осадок SiO_2 на фильтре следует горячей водой, подкисленной соляной кислотой. HCl добавляется как осадитель и, кроме того, она препятствует гидролизу солей алюминия и железа, которые могут в качестве примесей соосадиться с кремнекислотой. Если промывать от них гель SiO_2 дистиллированной водой без соляной кислоты, то эти соли будут гидролизироваться, образуя $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$, выпадающие в осадок. Осадок кремнекислоты обладает большой адсорбционной способностью. Поэтому при значительном содержании SiO_2 в воде (что бывает очень редко) гель SiO_2 , даже при тщательном промывании, после прокаливания его в тигле окисляется окрашенным, так как загрязнен различными примесями. Чтобы установить истинный вес SiO_2 в исследуемой воде, взвешенный в тигле осадок SiO_2 обрабатывают H_2SO_4 , разбавленной 1:1, и небольшим количеством фтористо-водородной кислоты (HF). Реакция идет по схеме



Содержимое тигля осторожно выпаривают и прокаливают. При этом SiF_4 , H_2O , избыток HF и H_2SO_4 улетают. Разность в весе тигля до обработки фтористоводородной кислотой и после обработки даст чистый вес кремнекислоты.

Х о д а н а л и з а. 1. Отмерить при помощи мерной колбы или пипетки 50—200 мл исследуемой воды, поместить ее в фарфоро-

вую чашку и выпарить взятый объем воды почти досуха на водяной или песчаной бане.

2. Чашку с почти выпарившимся раствором накрыть часовым стеклом, через носик чашки под стекло ввести пипеткой раствор HCl (1:1) до прекращения выделения пузырьков CO_2 . Затем внутреннюю сторону стекла смыть из промывалки дистиллированной водой в чашку.

3. Полученную в чашке смесь выпарить на водяной бане досуха. Оставить полученный сухой остаток на кипящей водяной бане на 0,5 часа.

4. Высушенный остаток обработать несколькими каплями концентрированной HCl и оставить стоять на 5—10 минут (для растворения образовавшихся при высушивании основных солей Al и Fe). Прилить в чашку около 50 мл горячей дистиллированной воды, перемешать смесь стеклянной палочкой, нагреть почти до кипения и тотчас фильтровать через фильтр с красной лентой.

5. Перенести осадок из чашки на фильтр и промыть его на фильтре горячей водой, подкисленной несколькими каплями HCl . Промыть затем осадок на фильтре 3—4 раза горячей дистиллированной водой.

6. Осадок с фильтром перенести в прокаленный до постоянного веса тигель (лучше — платиновый), озолить фильтр на электрической плитке, поместить тигель с осадком в электрический муфель и прокалить его до постоянного веса при температуре красного каления в течение 15—20 минут. После охлаждения тигля в эксикаторе взвесит его. Взвешивание нужно производить быстро, так как кремнекислота гигроскопична.

Расчет производится по формуле

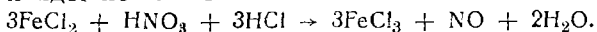
$$x = \frac{a}{v} \cdot 1000,$$

где x — количество SiO_2 в г/л (или г/кг); a — содержание SiO_2 во взятом объеме исследуемой воды (вес осадка SiO_2 , найденный анализом); v — объем исследуемой воды.

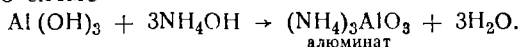
Примечание. Если осадок SiO_2 после прокаливания окажется загрязненным (окрашенным), добавить в тигель 2 капли H_2SO_4 (1:1) и 2 мл HF . Содержимое тигля выпарить на негорячей плитке под тягой, затем прокалить в муфеле до постоянного веса. Разность в весе до и после обработки HF дает содержание чистой SiO_2 во взятом объеме воды.

Определение $\text{Al} + \text{Fe}$ производится в фильтрате из под SiO_2 . Основано на том, что раствор аммиака (NH_4OH) осаждает из нейтральной среды Al и Fe в виде гидратов окисей. $\text{Al}(\text{OH})_3$ это белый аморфный осадок, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — бурый аморфный осадок. Железо в воде может быть в виде закисного и окисного. Закисное железо количественно аммиаком не осаждается, поэтому его следует предварительно окислить до окисного. Окисление производят при помощи концентрированной азотной кислоты.

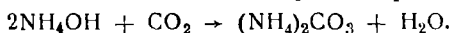
Реакция идет по схеме



Осаждение железа и алюминия аммиаком нужно производить в присутствии избытка NH_4Cl или NH_4NO_3 , так как иначе совместно с гидратами окисей железа и алюминия может частично осесть $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Введенные в избытке, ионы NH_4 уменьшают степень диссоциации NH_4OH (действие одноименного иона) и тем самым предотвращают выпадение гидрата окиси магния. Для осаждения гидроокисей Al и Fe аммиак нужно приливать к исследуемому раствору по каплям, до слабого запаха, избегая избытка его, так как в избытке NH_4OH растворяется $\text{Al}(\text{OH})_3$ с образованием алюмината аммония. Реакция растворения идет по схеме



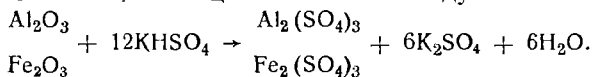
Применяющийся для осаждения аммиак должен быть свежеперегнанным, так как давно приготовленный (песвежий) NH_4OH всегда содержит некоторое количество углекислого аммония, образующегося от действия CO_2 воздуха по реакции



Ион CO_3 , присутствующий в таком аммиаке, будет осаждать вместе с гидроокисями Al и Fe карбонаты щелочноземельных металлов (Ca и Mg).

Промывать осадки $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ нужно холодным раствором азотнокислого или хлористого аммония с несколькими каплями аммиака. NH_4Cl или NH_4NO_3 , являясь сильными электролитами, препятствуют пептизации коллоидных осадков Al и Fe , т. е. превращению их в состояние золей.

Осадки $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при прокаливании превращаются в окислы — Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Взвешиванием определяют их суммарное содержание в исследуемой воде. Если необходимо получить раздельное количество Al и Fe , то осадки их в тигле сплавляют с KHSO_4 . Реакции сплавления идут по схеме



Образуются хорошо растворимые в воде сернокислые соли алюминия и железа. В полученном растворе колориметрически определяют железо.³ Алюминий находят по разности, зная сумму полуторных окислов и отдельно количество железа.

Ход анализа. 1. Фильтрат из-под SiO_2 сгустить выпариванием на песчаной бане до объема ≈ 50 мл.

2. Прибавить к фильтрату 5 капель концентрированной HNO_3 и кипятить его в течение 5 минут на плитке для окисления Fe^{++} в Fe^{+++} .

³ Способ его определения приведен при описании колориметрических методов анализа.

3. К горячему фильтрату прибавить 0,5 г сухого NH_4Cl , 2 капли метилоранжа и нейтрализовать полученную смесь по каплям, энергично размешивая стеклянной палочкой, 10-процентным свежеперегнанным раствором NH_4OH до перехода розовой окраски фильтрата в желтую (до слабого запаха аммиака).

4. Нагревать смесь на электрической плитке 2—3 минуты, затем в горячем виде фильтровать через фильтр с красной лентой. Во время фильтрования раствор с осадком поддерживать в горячем состоянии, не ниже $60\text{--}70^\circ\text{C}$.

5. Промыть осадок на фильтре 2-процентным раствором NH_4Cl (или NH_4NO_3), к которому прибавлено несколько капель концентрированного NH_4OH . Промывать следует не менее 4—5 раз, взмучивая осадок при каждом наполнении фильтра при помощи тонкой струи из промывалки.

6. Влажный фильтр с осадком перенести в прокаленный до постоянного веса тигель, высушить и озолить фильтр в тигле на плитке, а затем перенести в муфель и прокалить в нем до постоянного веса при температуре не ниже 1000°C .

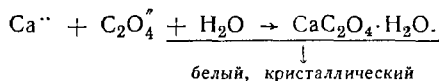
7. Охладить прокаленный осадок в эксикаторе и быстро взвесить его на аналитических весах (Осадок $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, гигроскопичен).

Расчет производится по формуле

$$x = \frac{a}{v} \cdot 1000,$$

где x — количество $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ в граммах в 1 л (или 1 кг) воды; a — содержание $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ во взятом объеме (или навеске) исследуемой воды; v — объем (или навеска) исследуемой воды.

Определение кальция. Количественное определение кальция основано на осаждении его из нейтральных и слабокислых растворов ионом оксалата — C_2O_4 в виде практически нерастворимого осадка оксалата кальция. Реакция идет по схеме



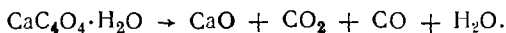
Растворимость оксалата кальция увеличивается в присутствии ионов магния, так как магний образует с $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ растворимый комплексный оксалат магния. При осаждении кальция поэтому следует добавлять более чем полуторный избыток осадителя, так как оксалата должно хватить на связывание кальция, на превращение всего магния в комплексный оксалат и еще должен быть некоторый избыток оксалата для обеспечения полноты осаждения. Обычно употребляют двойной избыток оксалата. Комплексный оксалат магния, имея с CaC_2O_4 одноименный ион, частично с ним осаждается, адсорбируясь поверхностью осадка, во время роста кристаллов.

Для предупреждения соосаждения магния необходимо соблюдение определенных мер предосторожности:

1. Осаждение кальция нужно производить из горячих (но не кипящих) сильно кислых растворов, нейтрализуя кислоту после прибавления оксалата аммиака. Благодаря медленной нейтрализации раствора в нем почти до конца сохраняется кислая реакция, которая повышает растворимость оксалата кальция и ведет к выпадению его в виде крупных кристаллов. Кроме того, кислая среда повышает диссоциацию оксалата магния, вследствие чего он в меньших количествах соосаждается с кальцием.

2. Для укрупнения осадка оксалата кальция рекомендуется смесь прогреть на водяной или песчаной бане в течение 3—4 часов. При значительном содержании магния время прогрева нужно сократить до 1—2 часов.

3. Так как при больших количествах магния в растворе указанные предосторожности все же не дают возможности полностью избежать соосаждения магния, прибегают к переосаждению осадка $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. С этой целью его растворяют на фильтре соляной кислотой и затем вновь осаждают оксалатом аммония. Повторное осаждение будет происходить при сильно пониженных концентрациях магния, и поэтому осадок получится практически свободным от него. Промывание осадка $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ нужно производить слабым раствором осадителя (0,1-процентным $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$), так как в чистой дистиллированной воде этот осадок заметно растворим. При прокаливании (температура — 900—1200°C) оксалат кальция разлагается по схеме



Таким образом, взвешивание осадка производят в виде CaO . Окись кальция (CaO) отличается сильной гигроскопичностью и жадно поглощает воду, а также CO_2 из воздуха. Поэтому осадок CaO следует охлаждать в эксикаторе не более 30—40 минут и затем очень быстро взвешивать на аналитических весах.

Ход анализа. 1. Фильтрат от Al и Fe сгустить выпариванием до объема ≈ 50 мл.

2. Подкислить несколькими каплями концентрированной HCl до ярко-розовой окраски фильтрата по метилоранжу. Нагреть фильтрат до 70—80° на электрической плитке.

3. Прилить по каплям избыток (10—15 мл) горячего 4-процентного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и по каплям нейтрализовать смесь, энергично размешивая ее стеклянной палочкой 10-процентным NH_4OH до слабого запаха аммиака.

4. Поставить полученную смесь на песчаную или водяную баню и прогревать ее в течение 3—4 часов (или 1—2 часов при большом содержании магния).

5. Фильтровать смесь в теплом состоянии через плотный фильтр (синяя лента). Фильтровать нужно сначала декантацией, стараясь не взмучивать осадок. Переносить осадок на

фильтр следует при помощи промывной жидкости — 0,1-процентного холодного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. После перенесения всего осадка на фильтр его необходимо промыть 3—4 раза на фильтре той же промывной жидкостью.

6. Влажный осадок $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ вместе с фильтром поместить в прокаленный до постоянного веса тигель и сначала обуглить его на плитке, а затем прокалить в муфеле до постоянного веса.

7. Охлаждение и взвешивание осадка производить быстро, учитывая, что окись кальция весьма гигроскопична.

Расчет производится по формулам:

$$1. a = \frac{40}{56} \cdot b, \quad 2. x = \frac{a}{v} \cdot 1000,$$

где b — вес осадка CaO в граммах, найденный анализом; a — вес кальция в граммах, содержащийся во взятом объеме (или навеске) исследуемой воды; v — объем (или навеска) исследуемой воды; x — содержание Ca^{++} в граммах на 1 л (или на 1 кг) исследуемой воды.

Примечание. 1. Переосаждение осадка $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Растворить осадок $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на фильтре (после его промывания 0,1-процентным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$), добавив на фильтр 50 мл горячей разбавленной HCl (1:4). Раствор собирать в стакан, в котором производилось первое осаждение кальция. Фильтр тщательно промыть горячей водой, подкисленной HCl . В дальнейшем анализ производить так же, как и при первом осаждении кальция. Фильтрат с промывными водами после второго осаждения кальция соединить с первым фильтратом для определения в нем магния.

2. Объемное определение кальция из осадка $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Если в исследуемой воде содержится большое количество кальция (выше 100 мг/л), рекомендуется в осадке оксалата кальция определять кальций объемным способом. С этой целью осадок $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с фильтра (после его промывания 0,1-процентным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$) перенести горячей водой в химический стакан. Фильтр смочить H_2SO_4 (1:4) и тщательно промыть горячей дистиллированной водой, смывая все в тот же стакан. Затем прибавить в стакан 5 мл H_2SO_4 (1:4), нагреть до 70—80° С и титровать 0,1 н. раствором KMnO_4 до слабо-розовой устойчивой окраски.

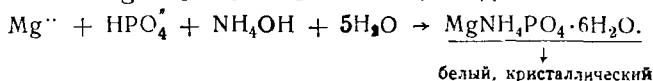
Расчет количества кальция производится по формуле

$$N_1 = \frac{N_2 V_2}{V_1},$$

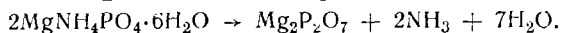
где N_1 — нормальность Ca^{++} в исследуемой воде, т. е. содержание его в грамм-эквивалентах на литр; N_2 — нормальность KMnO_4 ; V_2 — объем KMnO_4 , израсходованный на титрование; V_1 — объем исследуемой воды, взятый для анализа.

Содержание Ca^{++} в граммах на литр равно $N_1 \cdot 20$.

Определение магния. Количественное определение магния основано на осаждении его из аммиачного раствора ионом HPO_4 (фосфатный метод) в виде практически нерастворимого осадка двойной соли $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Реакция идет по схеме



Основной задачей этого метода является получение чистого осадка $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, что весьма затруднительно из-за соосаждения осадков $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, MgHPO_4 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. Почти чистый осадок нужной формулы образуется, если определение производить с двойным переосаждением, так как при этом удается регулировать количество осадителя и аммиака, необходимых для получения осадка, близкого к формуле $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Осадок $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ неустойчив при нагревании, поэтому осаждение магния ведут на холоду. Промывать осадок магния следует промывной водой с NH_4OH , так как в чистой дистиллированной воде осадок заметно растворим. При прокаливании осадок $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ разлагается по схеме



Таким образом, магний взвешивается в виде $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Последний даже при очень высокой температуре прокаливании может быть серым или даже черным из-за адсорбции поверхностью этого осадка частичек угля из фильтра. Для выжигания угля прокалывание следует вести при температуре белого каления или, если таковую получить не удастся, обработать осадок в тигле несколькими каплями концентрированной HNO_3 и вновь его прокалить. Азотная кислота способствует выжиганию угля, а сама при прокаливании улетучивается.

Ход анализа. 1. Фильтрат после Ca^{++} сгустить выпариванием до объема ~ 50 мл.

2. Подкислить фильтрат концентрированной HCl до ярко-розовой окраски по метилоранжу. Прилить избыток 10-процентного раствора Na_2HPO_4 и по каплям, энергично размешивая смесь стеклянной палочкой, нейтрализовать ее 10-процентным NH_4OH , прибавляя его до запаха аммиака.

3. Прилить сразу 10 мл концентрированного NH_4OH и хорошо перемешать содержимое стакана. Нужно стараться не прикасаться палочкой к стенкам стакана, так как в местах прикосновения создаются центры кристаллизации, и образующийся здесь осадок плотно пристает к стакану и плохо смывается.

4. Оставить осадок стоять на 12 часов, закрыв стакан часовым стеклом. Затем перемешать осадок стеклянной палочкой и, когда он вновь осядет, фильтровать его через фильтр с синей лентой.

5. Осадок на фильтре промыть 3—4 раза холодным раствором 3-процентного NH_4OH , под воронку подставить стакан, в котором производилось первое осаждение Mg и растворить осадок на фильтре в небольшом количестве горячей HCl (1 : 4) для переосаждения.

6. В полученный раствор прибавить 1—2 мл 10-процентного Na_2HPO_4 , нейтрализовать его до запаха аммиака 10-процентным NH_4OH и прибавить сразу 10 мл концентрированного NH_4OH . Оставить стоять на 4 часа.

7. Фильтровать смесь через фильтр с синей лентой. Осадок на фильтре промыть 5—6 раз холодным 3-процентным раствором NH_4OH .

8. Поместить влажный фильтр в прокаленный до постоянного веса тигель, высушить и озолить его на электрической плите, затем прокалить до постоянного веса в электрическом муфелье.

Расчет количества магния производится по формулам

$$1. a = \frac{48,64}{222,64} \cdot b, \quad 2. x = \frac{a}{v} \cdot 1000,$$

где b — вес осадка $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ в граммах, найденный анализом; a — вес магния в граммах, содержащийся во взятом объеме (или навеске) исследуемой воды; v — объем (или навеска) исследуемой воды; x — содержание Mg^{++} в граммах на 1 л (или 1 кг) исследуемой воды.

Схема II

Удаление SiO_2 . Если в исследуемой воде содержится SiO_2 в количестве более 10 мг/л, перед определением щелочей ($\text{Na} + \text{K}$) ее следует удалить способом, который описан в схеме I систематического хода анализа. Если SiO_2 меньше 10 мг/л, ее можно предварительно не удалять.

Определение суммы щелочей. Количественное определение суммы щелочей ($\text{Na} + \text{K}$) в исследуемой воде возможно лишь после осаждения из нее Al , Fe , Ca , Mg . Осаждение производится при помощи CO_3^{--} , который количественно связывает в виде нерастворимых осадков все перечисленные ионы, за исключением магния, так как MgCO_3 имеет сравнительно высокую растворимость в воде. Применение спиртового раствора аммиачной соли угольной кислоты (реактив Шафгота) позволяет перевести магний количественно в осадок, так как при этом образуется труднорастворимая соль состава $\text{MgCO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Алюминий и железо осаждаются в виде $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$, кальций — в виде CaCO_3 . Образовавшиеся осадки в дальнейшем не анализируются. Натрий и калий в сумме определяются в фильтрате. Они присутствуют в нем в виде углекислых, хлористых и сернокислых солей. Добавлением серной кислоты и последующим выпариванием их переводят сначала в кислые сернокислые, а затем прокаливанием — при высокой температуре в сернокислые соли. Взвешивание сухого остатка дает $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$. Чтобы найти раздельно натрий и калий, в особой пробе определяют калий, затем количество его пересчитывают на K_2SO_4 и вычитают из суммы щелочей. Количество Na_2SO_4 пересчитывают на натрий.

Ход анализа. 1. Определенный объем, или навеску, исследуемой воды (объем или навеска рассчитываются таким обра-

зом, чтобы вес щелочей в них составлял не более 0,5—1 г) поместить в химический стакан и упарить на песчаной бане до 25—50 мл.

2. Добавить на холоду равный объем аммиачно-спиртового раствора углекислого аммония (реактив Шафгота) и оставить стоять на ночь.

3. Фильтровать на холоду через фильтр с красной лентой, промыть осадок на фильтре 6—8 раз реактивом Шафгота (осадок целиком переносить на фильтр не обязательно).

4. Фильтрат перенести в фарфоровую или платиновую чашку, выпарить досуха на водяной или песчаной бане и слегка прокалить на плитке для удаления аммонийных солей (прекращение выделения белого дымка).

5. Прокаленный остаток растворить в небольшом количестве дистиллированной воды, профильтровать через фильтр с красной лентой, фильтр промыть горячей дистиллированной водой и выбросить.

6. Фильтрат поместить во взвешенную до постоянного веса платиновую или фарфоровую чашку, добавить 2 мл H_2SO_4 (1 : 1) и выпарить на водяной бане до маслообразной консистенции жидкости. Перенести чашку на плитку и прокалить ее до прекращения выделения белых паров. Перенести чашку в муфель и слегка прокалить полученный сухой остаток до образования однородной, стекловидной массы Na_2SO_4 и K_2SO_4 . Все операции пункта 6 производить под тягой.

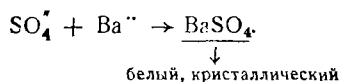
7. Взвесить сумму щелочей на аналитических весах и повторным прокаливанием в муфеле (в течение 15—20 минут) довести их до постоянного веса.

Расчет производится по формуле

$$x = \frac{a}{v} \cdot 1000,$$

где x — содержание $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ в граммах на 1 л (или 1 кг) исследуемой воды; a — вес $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ в граммах, найденный анализом во взятом объеме (или навеске) исследуемой воды; v — объем (или навеска) исследуемой воды.

Определение SO_4 . Количественное определение SO_4 основано на осаждении его ионом бария в виде практически нерастворимого в воде осадка сернокислого бария. Реакция идет по схеме



Точность этого определения может быть обеспечена лишь при строгом соблюдении рецептуры, так как с сульфатом бария соосаждаются другие вещества, содержащиеся в растворе. Примесями к осадку BaSO_4 обычно являются: осадитель (BaCl_2), гидроокись бария, карбонаты и гидрокарбонаты бария, сульфа-

ты щелочей и прочие; уменьшение количества посторонних примесей к осадку BaSO_4 достигается проведением осаждения в солянокислой среде. Для увеличения крупности кристаллов BaSO_4 определяют производят из горячих растворов горячим осадителем. Несмотря на это, кристаллы все же получаются мелкими, поэтому фильтровать BaSO_4 нужно через фильтр самой большой плотности (синяя лента). Промывают осадок BaSO_4 горячей дистиллированной водой, так как растворимость BaSO_4 в воде весьма низкая. Промывать следует до отрицательной реакции на ион хлора в промывной воде, т. е. до полного удаления осадителя (BaCl_2), частично соосадившегося с BaSO_4 .

Ход анализа. 1. Определенный объем, или навеску, исследуемой воды поместить в химический стакан, подкислить 5 каплями концентрированной HCl (до ярко-розового цвета по метилоранжу) и нагреть до кипения.

2. В другом химическом стакане нагреть до кипения 5-процентный раствор BaCl_2 .

3. Приливать по каплям по стеклянной палочке горячий BaCl_2 к исследуемому раствору в количестве 10—15 мл.

4. Поставить полученную смесь на 1—2 часа на песчаную баню для прогрева, после чего проверить отстоявшуюся над осадком прозрачную жидкость на полноту осаждения, капнув в нее осторожно по палочке осадитель BaCl_2 . Если полнота осаждения достигнута, то оставить смесь на ночь на холоду, закрыв стакан часовым стеклом.

5. На следующий день осадок фильтровать через фильтр с синей лентой. Сливать жидкость на фильтр обязательно декантацией, не взмучивая осадок. Промыть осадок, несколько раз горячей водой в стакане, а затем перенести его количественно на фильтр и промывать на фильтре горячей водой до отрицательной реакции на Cl' (проба с AgNO_3) в промывной воде.

6. Фильтр с осадком слегка подсушить в сушильном шкафу, поместить в прокаленный до постоянного веса тигель и сначала обуглить фильтр на плитке, а затем прокалить при хорошем доступе воздуха в муфеле до постоянного веса.

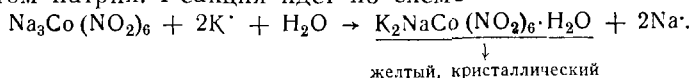
Расчет производится по формулам

$$1. a = \frac{96}{233,43} \cdot b, \quad 2. x = \frac{a}{v} \cdot 1000,$$

где b — вес осадка BaSO_4 в граммах, найденный анализом; a — вес SO_4 в граммах, содержащийся во взятом объеме (или навеске) исследуемой воды; v — объем (или навеска) исследуемой воды; x — содержание SO_4 в граммах на 1 л (или на 1 кг) исследуемой воды.

Определение калия. Количественное определение калия производится различными способами. Наиболее быстрым и дешевым является кобальтинитритный способ, основанный на малой растворимости комплексного кобальтигексанитрита калия, обра-

зующегося при взаимодействии ионов калия с кобальтигексанитритом натрия. Реакция идет по схеме



Точность этого определения может быть обеспечена лишь при строгом соблюдении рецептуры:

а) реакцию следует проводить при рН немного меньше 7, что соответствует разбавленным растворам уксусной кислоты; с этой целью исследуемую воду перед осаждением калия подкисляют CH_3COOH . Осаждать в щелочной среде нельзя, так как выпадают осадки гидроокисей кобальта — $\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\text{Co}(\text{OH})_3$. Сильно кислая среда недопустима потому, что осадок кобальтигексанитрита калия заметно растворим в сильных кислотах;

б) окислители или восстановители, реагирующие с $\text{Na}_3\text{Co} \rightarrow (\text{NO}_2)_6$ должны отсутствовать в растворе (например, H_2S , большое количество железа и пр.), так как они разрушают кобальтигексанитрит;

в) для проведения реакции следует применять свежеприготовленный реактив $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$, так как он со временем разлагается;

г) в разбавленных растворах калия осадок образуется только после длительного стояния;

д) вследствие способности калия давать пересыщенные растворы рекомендуется при осаждении калия потереть стенки стакана стеклянной палочкой для ускорения процесса кристаллизации осадка;

е) Ион NH_4 образует с кобальтигексанитритом осадок, аналогичный осадку калия, поэтому осаждение калия следует производить в безаммиачной среде;

ж) реактив $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ и осадок $\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ нестойки и разлагаются, первый — при длительном стоянии, второй — при нагревании до высокой температуры. Поэтому процесс фильтрования осадка проводят быстро, через тигель с пористым дном (тигель Шотта), после чего осадок высушивают в сушильном шкафу при температуре не выше 100°C ;

з) осадок кобальтигексанитрита калия не имеет вполне определенного состава, он всегда содержит некоторую примесь избыточного натрия. Поэтому для расчета количества калия в отмеренном для анализа объеме воды пользуются эмпирическими коэффициентами, величина которых зависит от веса полученного осадка.

Ход анализа. 1. Определенный объем, или навеску, исследуемой воды поместить в химический стакан и добавить туда 3—4 капли 15-процентной уксусной кислоты. Если по расчету окажется, что необходим большой объем исследуемой воды, то после прибавления уксусной кислоты полученную смесь следует упарить до объема ~ 50 мл.

2. Приливать по каплям к охлажденному после упаривания исследуемому раствору кобальтитгексанитрит натрия в количестве 30—40 мл, все время размешивая смесь стеклянной палочкой.

3. Закрыть стакан часовым стеклом и оставить стоять на ночь в помещении, свободном от паров аммиака.

4. Фильтровать смесь под вакуумом через фильтр Шотта, высушенный до постоянного веса в сушильном шкафу. При фильтровании раствор сливать в тигель осторожно декантацией. Затем промыть осадок 3—4 раза в стакане промывной водой, содержащей 10 мл $\text{Na}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ в 200 мл дистиллированной воды. Перенести осадок количественно в тигель Шотта и промыть его 3—4 раза в тигле небольшими порциями дистиллированной воды.

5. По окончании промывания тигель обтереть снаружи, подсушить сначала на верху сушильного шкафа, а потом в шкафу при температуре 100°C до постоянного веса.

Расчет производится по формулам:

$$1. a = \frac{78}{455} \cdot b, \quad 2. x = \frac{a}{v} \cdot 1000,$$

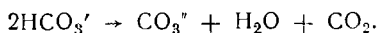
где b — вес осадка $\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6$ в граммах, найденный анализом; a — вес калия в граммах, содержащийся во взятом объеме (или навеске) исследуемой воды; v — объем (или навеска) исследуемой воды; x — содержание калия в граммах на 1 л (или на 1 кг) исследуемой воды.

Примечание. Пересчетный коэффициент, равный отношению удвоенного атомного веса калия к молекулярному весу кобальтитгексанитрита калия ($\frac{78}{455}$), в нашем примере составляет 0.17. А. А. Резников (1954) приводит следующие значения этого коэффициента, найденного эмпирическим путем для различного веса осадка $\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

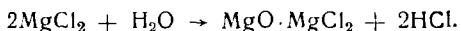
Вес осадка	Значение коэффициента
50 мг	0.17
50—100 „	0.16
100—300 „	0.15

Определение минерализации воды. Минерализация выражается суммой растворенных в воде компонентов, найденных анализом или сухим остатком, полученным путем выпаривания определенного объема воды. Приближенное представление о величине общей минерализации дает удельный вес воды. Определение сухого остатка имеет большое значение при химическом анализе воды. Сухой остаток позволяет контролировать качество анализа, так как при правильно выполненном анализе сухой остаток должен быть равен сумме компонентов, найденных анализом. Совпадение величины сухого остатка, полученного простым вы-

париванием, с суммой веществ достигается лишь для пресных вод, имеющих минерализацию менее 1 г/л. Некоторая ошибка получается лишь за счет иона HCO_3 , который при высушивании сухого остатка разлагается по схеме



H_2O и CO_2 улетают при высушивании, вследствие чего получается уменьшение в весе. Это уменьшение легко учесть: при суммировании растворенных веществ, найденных анализом, количество HCO_3 следует умножить на коэффициент 0,49 (число, показывающее во сколько раз вес иона CO_3 меньше веса двух ионов HCO_3). В минерализованных водах и рассолах выпаривание воды и последующее высушивание остатка дает искаженные результаты вследствие некоторых изменений, которые происходят с составными частями воды при получении сухого остатка. В водах, содержащих значительные количества ионов SO_4 , образуются кристаллогидраты кальция и магния, не отдающие кристаллизационную воду при температуре высушивания сухого остатка (105—110°). Если в исследуемой пробе имеется много ионов хлора, в сухом остатке появляются хлориды магния и кальция. Хлорид магния легко подвергается гидролизу по схеме



При этом получается увеличение в весе остатка за счет кислорода, присоединяющегося к хлориду магния в процессе гидролиза. Хлористый кальций также дает увеличение в весе, так как он весьма жадно поглощает пары воды из воздуха. Все перечисленные погрешности обуславливают превышение величины сухого остатка, полученного простым выпариванием, по сравнению с суммой компонентов на 10—12%.

За последнее время в практику гидрохимического анализа вошел метод определения сухого остатка с содовой добавкой, с последующим высушиванием остатка при 180°C. К определенному объему воды перед выпариванием добавляют точно взвешенную навеску соды (Na_2CO_3). Сульфаты и хлориды щелочных земель, взаимодействуя с содой, переходят в карбонаты, которые легко отдают кристаллизационную воду при 180° и не подвергаются гидролизу. Сухой остаток, определенный с содой при 180°C, обычно хорошо сходится с фактической суммой растворенных в воде веществ и является надежным критерием для контроля анализа. Анализ считается правильно выполненным, если расхождение между сухим остатком и суммой веществ не превышает 3%.

Определение сухого остатка выпариванием (пресной воды).

Ход анализа. 1. 100—200 мл исследуемой воды поместить в платиновую или фарфоровую чашку, предварительно высушенную до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 105—110° С.

2. Выпарить воду в чашке на водяной или песчаной бане досуха, не давая воде в чашке закипать (во избежание разбрызгивания).

3. Высушить до постоянного веса полученный сухой остаток в сушильном шкафу при температуре 105—110°C.

Расчет производится по формуле

$$x = \frac{a}{v} \cdot 1000,$$

где a — вес (в г) сухого остатка, содержащегося во взятом объеме исследуемой воды; v — объем исследуемой воды; x — величина сухого остатка (в г/л) исследуемой воды.

Определение сухого остатка с содовой добавкой (минерализованных вод и рассолов). Ход анализа. 1. Поместить в фарфоровую или платиновую чашку навеску химически чистой безводной соды в тройном количестве по отношению к ожидаемому весу сухого остатка. Высушить взятую навеску в сушильном шкафу при температуре 180°C до постоянного веса.

2. Отмерить определенный объем (или навеску) исследуемой воды мерной колбой или весовой пипеткой. Объем (или навеска) рассчитывается таким образом, чтобы вес остатка в них был не более 0,5 г. Если вода мутная, перед отмериванием ее следует профильтровать.

3. Влить из мерной колбы или весовой пипетки небольшое количество исследуемой воды в чашку с содой, размешать полученную смесь стеклянной палочкой, смыть палочку дистиллированной водой из промывалки в чашку, долить в чашку на $\frac{3}{4}$ ее емкости исследуемой водой и поставить выпаривать на водяную баню или на негорячую плитку. Приливать следующие порции воды в чашку (если в один прием вся вода не поместилась) нужно постепенно, не наполняя чашку до краев, чтобы избежать потери солей из чашки.

4. Полученный после выпаривания сухой остаток накрыть в чашке часовым стеклом и поместить в холодный сушильный шкаф, медленно поднимая температуру в шкафу до 180°C. Держать чашку с осадком в шкафу первый раз 2—3 часа, последующие разы (при доведении до постоянного веса) по одному часу. Взвешивать полученный сухой остаток на аналитических весах и по возможности быстро, так как он обладает некоторой гигроскопичностью.

Расчет производится по формулам:

$$1. a = b - c, \quad 2. x = \frac{a}{v} \cdot 1000,$$

где b — вес (в г) сухого остатка с содовой добавкой; c — вес (в г) содовой добавки; a — вес сухого остатка во взятом объеме (или навеске) исследуемой воды; v — объем (или навеска)

исследуемой воды; x — вес сухого остатка (в г) в 1 л (или 1 кг) исследуемой воды.

Определение удельного веса воды (пикнометром). *Ход анализа.* 1. Чистый сухой пикнометр взвесить на аналитических весах.

2. Налить в пикнометр дистиллированную воду несколько выше метки, поместить его в сосуд с водой, температура которой должна быть все время постоянной (например, 18 или 20°C). Выдержать пикнометр в сосуде с водой в течение 15—20 минут. Не вынимая пикнометр из сосуда, довести воду в пикнометре до метки, отбирая излишек ее жгутиком из фильтровальной бумаги.

3. Вынуть пикнометр из сосуда, закрыть пробкой, тщательно оттереть снаружи фильтровальной бумагой и взвесить на аналитических весах.

4. В тот же пикнометр, сполоснув его предварительно несколько раз исследуемой водой, налить воду выше метки и продолжать с нею все операции, описанные в пунктах 2, 3.

Расчет удельного веса воды производится по формуле

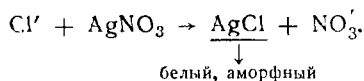
$$\text{Уд. вес при } 18^\circ\text{C} = \frac{a - c}{b - c},$$

где a — вес пикнометра с исследуемой водой; b — вес пикнометра с дистиллированной водой; c — вес пустого пикнометра.

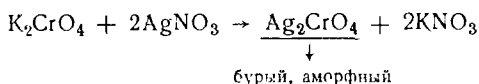
Объемные определения

Определение хлора. Наиболее широко применяется argentометрический способ определения хлора, основанный на реакции между ионом хлора и какой-либо солью серебра (обычно употребляется азотнокислое серебро). В результате образуется нерастворимый осадок хлористого серебра.

Реакция идет по схеме



В качестве индикатора используется 10-процентный раствор K_2CrO_4 , реагирующий с AgNO_3 с образованием осадка Ag_2CrO_4 по схеме



Известно, что растворимость Ag_2CrO_4 в чистой воде почти в 10 раз выше, чем растворимость AgCl . (Растворимость Ag_2CrO_4 — $0,79 \cdot 10^{-4}$ моль/л, AgCl — $1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л). Поэтому

пока в растворе есть ионы хлора, реакция будет идти в сторону их полного связывания азотнокислым серебром с образованием белого осадка AgCl . Первая капля избытка раствора AgNO_3 (после связывания хлора) будет реагировать с индикатором — K_2CrO_4 , вследствие чего раствор окрасится в светло-бурый цвет, указывающий на конец титрования.

Ход анализа. 1. Определенный объем исследуемой воды (объем рассчитывается таким образом, чтобы на титрование затрачивалось не более 5—10 мл 0,05 н. раствора AgNO_3) поместить в коническую колбу. (Если анализируется рассол, то для определения хлора в нем производится разбавление способом, описанным в разделе «Некоторые практические указания для проведения объемного анализа»).

2. Прибавить к пробе 4—5 капли 10-процентного раствора K_2CrO_4 и титровать при постоянном помешивании 0,05 н. раствором AgNO_3 до исчезающей светло-бурой окраски жидкости.

Расчет производится по формуле

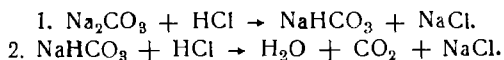
$$N_1 = \frac{N_2 V_2}{V_1},$$

где N_1 — нормальность хлора в исследуемой воде, т. е. содержание его в грамм-эквивалентах на литр; N_2 — нормальность AgNO_3 ; V_2 — объем AgNO_3 , израсходованный на титрование; V_1 — объем исследуемой воды.

Содержание Cl' равно $N_1 \cdot 1000 \cdot 35,46$ мг/л.

Определение карбонатов и гидрокарбонатов. Угольная кислота относится к числу слабых кислот. Ее соли — карбонатные и гидрокарбонатные — в водных растворах подвергаются гидролизу и имеют щелочную реакцию. Определение карбонатного и гидрокарбонатного ионов производится по методу нейтрализации титрованием соляной кислотой, поскольку соли угольной кислоты ведут себя в водных растворах, как щелочи.

Реакция титрования идет в две фазы:



Как видно из уравнений, Na_2CO_3 превращается сначала в NaHCO_3 . При этом pH раствора изменяется от 11,6 до 8,31. Если до начала титрования прибавить к раствору, в котором есть Na_2CO_3 , фенолфталеин, то последний окрасится в ярко-красный цвет.

В процессе титрования HCl при переходе через эквивалентную точку, отвечающую образованию NaHCO_3 , фенолфталеин обесцветится (pH около 8).

Из вышеприведенных реакций видно, что обесцвечивание фенолфталеина отвечает моменту, когда оттитрована ровно по-

ловина карбонатов, т. е. затрачен один моль HCl вместо двух молей, которые необходимо затратить для того, чтобы оттитровать все карбонаты полностью. Однако, если продолжать титрование дальше, не зафиксировав момент обесцвечивания фенолфталеина, то с соляной кислотой будет реагировать одновременно ион HCO_3^- , образовавшийся в результате разложения CO_3^{2-} , и ион HCO_3^- , имевшийся первоначально в данной исследуемой воде. Это лишит нас возможности получить раздельно количество карбонатного и гидрокарбонатного ионов. Для их раздельного определения фиксируют по фенолфталеину момент эквивалентности первой фазы реакции и, зная, что при этом оттитровывается половина карбонатов, при расчете их содержания удваивают количество миллилитров HCl , израсходованной на титрование.

Момент эквивалентности второй фазы реакции, т. е. реакции титрования HCO_3^- устанавливается по метилоранжу. Если к обесцвевившемуся раствору исследуемой воды после титрования ее по фенолфталеину прибавить метилоранж, то последний окрасится в желтый цвет (pH раствора NaHCO_3 около 8).

При дальнейшем титровании соляной кислотой раствор будет оставаться все время желтым до того момента, когда весь NaHCO_3 превратится в свободную CO_2 . pH насыщенного раствора CO_2 равен $\approx 4,0$, т. е. совпадает с интервалом перехода окраски метилоранжа. Следовательно, в момент эквивалентности второй фазы реакции, т. е. в конце ее, произойдет изменение цвета раствора из желтого в розоватый.

При расчете содержания HCO_3^- , первоначально имевшегося в исследуемой воде, нужно вычесть из общего количества миллилитров HCl , затраченных на титрование по метилоранжу, количество миллилитров HCl , затраченных на титрование раствора по фенолфталеину.

Определение CO_3^{2-} . Ход анализа. 25—50 мл исследуемой воды поместить в коническую колбу, добавить туда 8—10 капель 0,1-процентного раствора фенолфталеина. Если жидкость окрасится в розовый цвет (отсутствие розовой окраски укажет на то, что карбонатного иона нет в исследуемой воде), ее следует титровать 0,1 н. HCl по каплям до обесцвечивания.

Расчет производится по формуле

$$N_1 = \frac{2N_2 V_2}{V_1},$$

где N_1 — нормальность CO_3^{2-} , т. е. содержание его в грамм-эквивалентах на литр; V_2 — объем HCl , израсходованный на титрование; N_2 — нормальность HCl ; V_1 — объем исследуемой воды.

Содержание CO_3^{2-} равно $N_1 \cdot 1000 \cdot 30 \text{ мг/л}$.

Определение HCO_3' . **Ход анализа.** В той же порции пробы, где производилось определение CO_3'' , продолжать титрование HCO_3' . С этой целью добавить к обесцвечившемуся раствору 2—3 капли метилоранжа и титровать окрасившуюся в желтый цвет жидкость 0,1 н. раствором HCl до перехода окраски в персиковый (розоватый) цвет.

Расчет производится по формулам

$$1. V_2 = a - b, \quad 2. N_1 = \frac{N_2 V_2}{V_1},$$

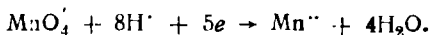
где a — количество миллилитров HCl , израсходованных на титрование раствора по метилоранжу; b — количество миллилитров HCl , израсходованных на титрование раствора по фенолфталеину; N_1 — нормальность HCO_3' , т. е. содержание его в грамм-эквивалентах на литр; V_2 — объем HCl , израсходованный на титрование HCO_3' ; N_2 — нормальность HCl ; V_1 — объем исследуемой воды.

Содержание HCO_3' равно $N_1 \cdot 1000 \cdot 61 \text{ мг/л}$.

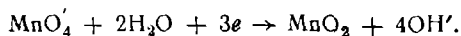
Определение органического вещества. Суммарное содержание органического вещества в воде называется окисляемостью. Для определения величины окисляемости пользуются свойством органического вещества окисляться под влиянием тех или иных неорганических окислителей. Степень окисления органических веществ весьма различна и зависит от их природы, поэтому величина окисляемости не вполне пропорциональна общему содержанию органических веществ. Для получения сравнимых результатов при анализе вод необходимо определять окисляемость в строго одинаковых условиях, используя один и тот же окислитель. В качестве такового широко применяется перманганат калия — KMnO_4 , имеющий высокий окислительный потенциал.

Помимо органических веществ KMnO_4 окисляет присутствующие в воде неорганические восстановители (Fe , H_2S , NO_2 и др.). Однако последние легко окисляются на холоду, тогда как органические соединения требуют высокой температуры (100°C).

Пользуясь этим свойством, неорганические вещества быстро оттитровывают на холоду перманганатом и затем уже только приступают к определению окисляемости. Окисление перманганатом можно проводить в кислой или в щелочной среде. В кислой среде реакция идет по схеме

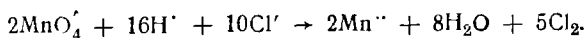


В щелочной среде реакция идет по схеме

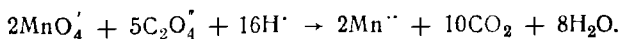


Выбор среды зависит от количества ионов хлора в исследуемой пробе. Ионы хлора в большой концентрации влияют на точ-

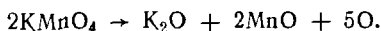
ность определения в кислой среде, так как перманганат окисляет Cl' по схеме



Рекомендуется поэтому окислять органические вещества в кислой среде только при содержании в воде Cl' до 300 мг/л. Если количество хлора составляет от 300 до 1000 мг/л, окисление производят в щелочной среде и, наконец, при содержании хлора свыше 1000 мг/л реакцию проводят в щелочной среде с иодометрическим концом. При титровании в кислой среде и щелочной без иодометрического конца вводят в исследуемую воду точно отмеренный заведомый избыток перманганата и кипятят пробу строго определенное время для окисления органических веществ. Избыток введенного KMnO_4 затем восстанавливают точно отмеренным объемом щавелевой кислоты (щавелево-кислым натрием в присутствии серной кислоты). Реакция идет по схеме



Избыток щавелевой кислоты оттитровывают перманганатом до отчетливой розовой окраски раствора. Величину окисляемости выражают количеством миллилитров кислорода, затраченных на титрование органических соединений. Для удобства расчета растворы KMnO_4 и $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ приготавливают таким образом, что каждый миллилитр их отвечает 0,1 мг кислорода. Из приведенных выше реакций следует, что в кислой среде 2 молекулы KMnO_4 выделяют 5 атомов кислорода, т. е.



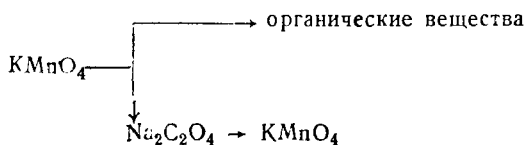
Следовательно, из пропорции

$$\begin{aligned} 2 \cdot 158 &= 5 \cdot 16 \\ x &= 0,1 \end{aligned}$$

$$\text{можно легко найти } x = \frac{2 \cdot 158 \cdot 0,1}{5 \cdot 16} = 0,395 \text{ мг,}$$

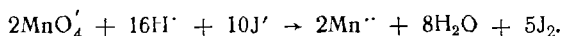
выражающий величину навески KMnO_4 , которую нужно растворить в 1 мл дистиллированной воды, чтобы миллилитр раствора отвечал 0,1 мг O_2 . Аналогично рассчитывается навеска $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Величина окисляемости в исследуемой пробе рассчитывается на основании схемы

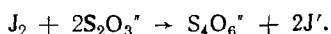


Из этой схемы видно, что из общего количества KMnO_4 следует вычесть количество $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$; разность даст величину окисляемости, выраженную в миллилитрах KMnO_4 . Зная, что 1 мл KMnO_4 отвечает 0,1 мг O_2 , умножив полученную разность на 0,1, найдем окисляемость (в мг) кислорода.

При определении окисляемости с иодометрическим концом (по Скопинцеву) реакцию ведут в щелочной среде, добавляя к исследуемой пробе точно отмеренный (избыточный) объем KMnO_4 , кипятят необходимое время для окисления органических веществ, а затем вводят в раствор серную кислоту и KJ , восстанавливающий избыток перманганата. Реакция идет по схеме



Выделившийся иод титруют тиосульфатом в присутствии крахмала до перехода синей окраски раствора в бесцветную. Реакция идет по схеме



Для вычисления окисляемости в холостой пробе устанавливают, какое количество миллилитров $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ расходуется на титрование выделившегося иода от прибавления определенного объема перманганата (равного прибавленному в исследуемую пробу для окисления органики). Очевидно, величина окисляемости, выраженная в миллиграммах O_2 , будет равна разности между количеством $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованным на титрование на холостую пробу, и количеством $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованным на титрование исследуемой воды (титр $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и KMnO_4 должен быть выражен в миллиграммах O_2).

Определение окисляемости в кислой среде. Ход анализа.
1. 50 мл исследуемой воды поместить в коническую колбу. Положить в колбу несколько стеклянных капилляров (для того чтобы кипение воды в колбе было равномерным). Добавить к исследуемой воде 5 мл H_2SO_4 (1 : 3) и титровать на холоде раствором KMnO_4 до появления слабо-розовой окраски (при этом окисляются неорганические вещества).

2. Прибавить в колбу точно 10 мл KMnO_4 (из бюретки), закрыть часовым стеклом и кипятить смесь ровно 10 минут с момента начала кипения. Если раствор при кипячении обесцветится или побуреет, следует определение повторить, взяв меньший объем исследуемой воды и добавив дистиллированной воды до объема 50 мл.

3. Снять колбу с плитки и добавить точно 10 мл $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (из бюретки) и сразу же титровать обесцветившийся горячий раствор перманганатом до слабо-розовой окраски.

Расчет производится по формуле

$$x = \frac{(v_a + v_a')k - v_b}{v_1} \cdot 0,1 \cdot 1000,$$

где x — окисляемость в миллиграммах кислорода на литр воды; v_a — объем KMnO_4 , добавленный для окисления органических соединений; v'_a — объем KMnO_4 , израсходованный на обратное титрование; K — число, показывающее, во сколько раз титр KMnO_4 по кислороду отличается от титра $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ по кислороду. Величина K находится титрованием 10 мл $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в присутствии 5 мл H_2SO_4 (1 : 3) при нагревании перманганатом до слабо-розовой окраски. Количество миллилитров KMnO_4 , деленное на 10 (количество мл $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$), дает величину K , v_a — объем $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, прилитый к исследуемой пробе; v_1 — объем исследуемой воды.

Определение окисляемости в щелочной среде. Ход анализа. 1. 50 мл исследуемой воды поместить в коническую колбу, положить туда несколько стеклянных капилляров, прибавить 0,5 мл концентрированного раствора NaOH (приготовленного из расчета 50 г NaOH на 100 мл дистиллированной воды).

2. Прилить в колбу точно отмеренный объем KMnO_4 (из бюретки), закрыть колбу часовым стеклом и кипятить смесь ровно 10 минут от момента начала кипения.

3. Добавить в горячий раствор 5 мл H_2SO_4 (1 : 3) и точно 10 мл раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Обесцветившийся раствор титровать в горячем состоянии перманганатом до слабо-розовой окраски.

Расчет производится по такой же формуле, как и при титровании окисляемости в кислой среде.

Определение окисляемости в щелочной среде с иодометрическим концом. Ход анализа. 1. 50 мл исследуемой воды поместить в коническую колбу, положить туда несколько стеклянных капилляров, добавить 0,5 мл 33-процентного раствора NaOH и 10 мл KMnO_4 (из бюретки). На горлышко колбы надеть обратный холодильник и кипятить с ним жидкость в колбе точно 10 минут с момента начала кипения.

2. Охладить колбу, поставив ее в холодную воду минут на 30, затем прибавить в колбу 0,5 г KJ , 5 мл H_2SO_4 (1 : 3), перемешать раствор и титровать выделившийся иод до обесцвечивания тиосульфатом в присутствии 1 мл 0,5-процентного раствора крахмала.

3. В холостой пробе установить соотношение между $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KJ и KMnO_4 . С этой целью поместить в коническую колбу 100 мл дистиллированной воды, добавить туда 0,5 г KJ , 2 мл H_2SO_4 (1 : 3), 10 мл KMnO_4 и титровать выделившийся иод в присутствии 1 мл 0,5-процентного раствора крахмала тиосульфатом до обесцвечивания жидкости.

Расчет производится по формуле

$$x = \frac{(v_a - v_b) \cdot 0,1 \cdot 1000}{v},$$

где x — окисляемость в миллиграммах O_2 на литр воды; v_a — количество миллилитров $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (титр 0,1 мг/л O_2), израсхо-

ванное на титрование иода, выделившегося от прибавления 10 мл KMnO_4 (титр 0,1 мг/л O_2) к 100 мл дистиллированной воды (холостая проба); v_8 — количество миллилитров $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованное на титрование иода, выделившегося от прибавления 10 мл KMnO_4 к исследуемой воде; v_1 — объем исследуемой воды.

Определение бора. Количественное определение бора производится колориметрическим путем и различными объемными методами. Наиболее часто в практике гидрохимического анализа употребляется объемный метод с применением маннита или инвертного сахара. Борная кислота, как и всякая кислота, может быть количественно оттитрована щелочью. Однако непосредственно титровать борную кислоту щелочью не удастся, так как она имеет очень низкую степень диссоциации. С инвертным сахаром или маннитом борная кислота образует сравнительно сильную комплексную кислоту, которая легко титруется щелочью. Так как в природной воде, помимо борной кислоты, со щелочью будет также реагировать угольная кислота, ее необходимо предварительно удалить. Удаление производится при помощи соляной кислоты, которой подкисляют исследуемую пробу до ярко-розовой окраски по метилоранжу. Под действием HCl в свободное состояние перейдут угольная и борная кислоты. Обе они являются летучими и при нагревании удаляются из раствора. Однако борная кислота легко конденсируется, если кипячение производить с обратным холодильником. Этим ее свойством пользуются для отделения от угольной кислоты, улетающей при кипячении с обратным холодильником.

После обработки исследуемой воды соляной кислотой и кипячения воду следует нейтрализовать NaOH по метилоранжу до желтой окраски раствора. Реакция воды при этом все же остается кислой, так как метилоранж из розового в желтый переходит при pH около 4,4. Для дальнейшего усреднения к раствору прибавляют фенолрот (интервал перехода 6,8—8,4) и нейтрализуют жидкость NaOH до окраски, которую имеет взятая для сравнения буферная смесь с pH около 7,6. В буферную смесь предварительно также добавляется фенолрот. Одинаковость окрасок буфера и исследуемой пробы укажет на приблизительно нейтральную реакцию последней. Затем в пробу вливают инвертный сахар или маннит и титруют по фенолроту до ярко-розовой окраски раствора, не исчезающей при добавлении новой порции инвертного сахара (или маннита).

Метод применим при содержании HBO_2 более 10 мг/л.

Ход анализа. 1. 50—100 мл исследуемой воды поместить в коническую колбу, прибавить 2—3 капли 0,1-процентного раствора метилоранжа и подкислить жидкость 0,1 н. HCl до ярко-розовой окраски.

2. Кипятить пробу в колбе с обратным холодильником в течение 10 минут, затем охладить ее, закрыв колбу часовым

стеклом, после чего нейтрализовать 0,1 н. раствором NaOH до перехода розовой окраски в желтую.

3. Прибавить к пробе 8 капель 0,4-процентного раствора фенолрота и нейтрализовать 0,05 н. NaOH до окраски, соответствующей цвету буферной смеси, помещенной в другую колбу (в буферную смесь добавить 8 капель фенолрота).

4. Прилить к пробе 5 мл раствора инвертного сахара или 0,5 г маннита. Если розовая окраска пробы исчезнет (это укажет на присутствие борной кислоты в исследуемой пробе), титровать 0,05 н. NaOH до ярко-розовой окраски. Титрование продолжать до тех пор, пока после прибавления новой порции инвертного сахара или маннита розовая окраска раствора не перестанет изменяться.

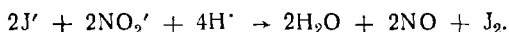
Расчет производится по формуле

$$N_1 = \frac{N_2 V_2}{V_1},$$

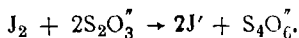
где N_1 — нормальность бора в исследуемой воде, т. е. содержание его в грамм-эквивалентах на литр; N_2 — нормальность NaOH; V_2 — объем NaOH, израсходованный на титрование; V_1 — объем исследуемой воды.

Содержание бора в виде HBO_2 равно $N_1 \cdot 44 \cdot 1000$ мг/л.

Определение иода. Количественное определение иода основано на том, что иод ионный переводят в молекулярный, применяя для этого в качестве окислителя $NaNO_2$. Молекулярный иод экстрагируют из смеси хлороформом или бензином, а затем титруют полученный экстракт иода тиосульфатом в присутствии крахмала. Реакция окисления иода идет по схеме (в кислой среде)



Реакция титрования иода тиосульфатом идет по схеме



Метод применим при содержании иода выше 0,01 мг/л.

Ход анализа. 1. В делительную воронку поместить 50—200 мл исследуемой воды (если вода содержит сероводород, ее следует предварительно освободить от него. С этой целью воду налить в химический стакан в количестве немного большем, чем предполагается взять для определения иода, добавить 5 капель концентрированной HCl, прокипятить пробу и отфильтровать ее от выделившейся серы, а фильтрат в нужном количестве перенести в делительную воронку).

2. К пробе в делительную воронку добавить 4—5 капель H_2SO_4 (1:1), 2—3 капли 0,5-процентного раствора $NaNO_2$ и 20 мл хлороформа. Смесь тщательно взболтать.

3. Дав отстояться смеси, слить слой хлороформа, окрашенный иодом, в другую воронку, куда налить предварительно 50 мл дистиллированной воды.

4. В первую делительную воронку вновь добавить 20 мл хлороформа и 2 капли NaNO_2 и снова тщательно взболтать. Полученную хлороформенную вытяжку иода опять спустить во вторую делительную воронку. Повторять указанную операцию до тех пор, пока слой хлороформа в первой воронке не перестанет окрашиваться иодом.

5. Собранные во второй воронке вытяжки отмыть от NaNO_2 , взбалтывая их 3—4 раза с небольшими порциями дистиллированной воды. В последней промывной воде произвести пробу на NaNO_2 , добавив к ней KJ и крахмал. Если крахмал не посинеет, это укажет на отсутствие NaNO_2 в промывной воде.

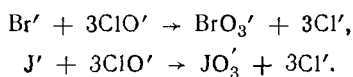
6. Поместить в коническую колбу 10 мл 0,01 н. раствора тиосульфата ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), спустить туда отмытую хлороформенную вытяжку из делительной воронки и тщательно взболтать. Обесцветившийся хлороформенный раствор титровать в присутствии крахмала 0,01 н. раствором иода до появления синей окраски.

Расчет производится по формулам:

$$1. V_2 = a - b, \quad 2. b = \frac{N_3 V_3}{N_2}, \quad 3. N_1 = \frac{V_2 N_2}{V_1},$$

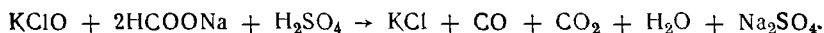
где a — объем тиосульфата, прилитого к пробе; b — объем тиосульфата, оттитрованный иодом; V_2 — объем тиосульфата, израсходованный на связывание иода в исследуемой воде; N_2 — нормальность тиосульфата; N_3 — нормальность иода; V_3 — объем иода, израсходованный на титрование тиосульфата; V_1 — объем исследуемой воды; N_1 — нормальность иода в исследуемой воде, т. е. содержание его в грамм-эквивалентах на литр. Содержание J' равно $N_1 \cdot 127 \cdot 1000 \text{ мг/л}$.

Определение брома производится различными методами. Наиболее распространенный объемный иодометрический метод позволяет определять бром в широких пределах с хорошей точностью. По этому методу бром титруется совместно с иодом. Зная количество иода в воде, по разности находят бром. Иод и бром (ионы) окисляют избытком гипохлорита — KClO в кислой среде. Реакции окисления идут по схеме

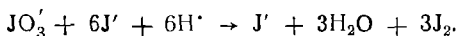


Для нейтрализации избыточной щелочи гипохлорита (гипохлорит готовится насыщением KOH свободным хлором) к пробе прибавляют Na_2HPO_4 . Для разрушения избытка гипохлорита

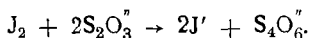
в пробу вводят раствор формиата натрия, который реагирует с гипохлоритом по схеме



Образовавшиеся при окислении гипохлоритом BrO'_3 и JO'_3 вновь восстанавливают до брома и иода (ионов), применяя в качестве восстановителя иодистый калий в кислой среде и используя как катализатор молибденовокислый аммоний — $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_4$. Реакции восстановления идут по схеме



Выделившийся свободный иод затем титруют тиосульфатом в присутствии крахмала. Реакция идет по схеме



Расчет суммарного количества иода и брома, выраженных в грамм-эквивалентах на литр, основан на том, что одному атому брома (иода), содержащемуся в исследуемой воде, отвечает 6 атомов иода, выделившихся из иодистого калия. На титрование 6 атомов иода затрачивается 6 молекул тиосульфата. Следовательно, объем тиосульфата, израсходованный на титрование, при расчете нужно уменьшить в 6 раз.

Ход анализа. 1. 25—50 мл исследуемой воды поместить в коническую колбу, добавить туда 2 капли метилоранжа и нейтрализовать 0,2 н. H_2SO_4 до оранжевой окраски раствора.

2. Прибавить к пробе 1 г твердого NaH_2PO_4 и 5—10 мл щелочного раствора гипохлорита (KClO). Смесь перемешать, нагреть на плитке почти до кипения, прибавить 5—10 мл 20-процентного раствора HCOONa и кипятить в течение 2—3 минут.

3. Пробу охладить и внести в нее 1 г твердого KJ . Если раствор останется бесцветным (что укажет на полное разрушение гипохлорита), то прилить к нему 25 мл 6 н. H_2SO_4 , 1 мл 1-процентного $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_4$ и сейчас же титровать выделившийся иод 0,1 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, добавив в колбу 5—8 капель раствора крахмала до обесцвечивания жидкости.

Расчет производится по формуле

$$N_1 = \frac{N_2 V_2}{6 V_1},$$

где N_1 — нормальность суммы иода и брома в исследуемой воде, т. е. содержание их в грамм-эквивалентах на литр; N_2 — нормальность тиосульфата; V_2 — объем тиосульфата, израсходованный на титрование; V_1 — объем исследуемой воды. Для определения количества брома в миллиграммах на литр из суммы грамм-эквивалентов иода и брома нужно вычесть количество грамм-эквивалентов иода и полученное число умножить на 1000 и на 79 (эквивалентный вес брома).

Определение сероводорода. Количественное определение сероводорода производится при помощи иодометрического титрования. Основано это определение на том, что свободный H_2S (а также HS^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и SO_3^{2-}) связывается иодом по схеме

$$\text{H}_2\text{S} + \text{J}_2 \rightarrow \text{S} + 2\text{HI}.$$

Так как сероводород летуч, анализ следует выполнять из специально отобранной пробы или на месте, у исследуемого водопункта. Из-за летучести H_2S и иода приходится производить два определения: ориентировочное и окончательное. Ориентировочное определение позволяет установить приблизительно количество иода, идущего на титрование. При окончательном определении в исследуемую пробу добавляют сразу некоторый избыток иода, который затем оттитровывают тиосульфатом в присутствии крахмала в качестве индикатора (обратное титрование). Реакция идет по схеме



Свободный иод в воде не растворим, но хорошо растворяется в иодистом калии. Поэтому в качестве рабочего раствора применяют раствор J_2 в KJ и в исследуемую воду добавляют несколько кристаллов KJ . Свободный иод реагирует со щелочами по схеме



Образующийся ион JO^- является окислителем, причем более сильным, чем иод. Из-за этой побочной реакции точное вычисление результатов анализа становится невозможным. Следовательно, определение H_2S нельзя производить в щелочной среде. Необходимо исследуемую воду подкислить. Обычно для подкисления применяют H_2SO_4 .

Ход анализа. Предварительное определение: 1. В коническую колбу поместить 1—2 г KJ и растворить его в небольшом количестве дистиллированной воды. Налить в колбу 50—100 мл исследуемой воды, специально отобранной (см. способ отбора проб растворенных проб газов без разделения газа и воды) при помощи сифона и пипетки, не засасывая воду в пипетку. Пипетку наполнять снизу, подключив к ней сифон, дать стечь некоторому объему жидкости через верхний конец пипетки и затем довести уровень в пипетке до черты и вылить воду в колбу для титрования. При выливании кончик пипетки должен все время находиться ниже уровня воды в колбе.

2. Добавить в пробу 5 мл H_2SO_4 (1 : 3), 1 мл 1-процентного раствора крахмала и титровать 0,01 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до появления синей окраски раствора, не исчезающей при энергичном встряхивании.

Окончательное определение: 1. В коническую колбу поместить 1—2 г KJ , прилить из бюретки раствор иода в KJ в коли-

честве, на 0,5—1 мл большим, чем пошло на ориентировочное титрование, добавить 50—100 мл исследуемой воды (способом, описанным выше) и 1 мл 1-процентного раствора крахмала.

2. Титровать окрасившийся в синий цвет раствор 0,01 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до обесцвечивания, все время энергично встряхивая жидкость.

Расчет производится по формулам (данные окончательного определения)

$$1. V_2 = a - b, \quad 2. b = \frac{N_3 V_3}{N_2}, \quad 3. N_1 = \frac{V_2 N_2}{V_1},$$

где a — объем иода, введенного в избытке при окончательном определении H_2S ; b — объем иода, оттитрованный тиосульфатом; V_2 — объем иода, израсходованный на связывание H_2S ; N_3 — нормальность тиосульфата; V_3 — объем тиосульфата, израсходованный на титрование иода; N_2 — нормальность иода; V_1 — объем исследуемой воды.

Содержание H_2S равно $N_1 \cdot 17 \cdot 1000$ мг/л.

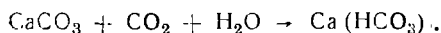
Определение углекислоты. Количественное определение свободной углекислоты производится различными способами (объемным, весовым, газометрическим, расчетным). Наиболее быстрым и простым в смысле выполнения является объемный способ, основанный на том, что CO_2 титруется раствором NaOH или Na_2CO_3 в присутствии фенолфталеина. Реакция идет по схеме



Конец титрования заканчивается при $\text{pH} \sim 8,4$, что устанавливается по появлению слабо-розовой окраски фенолфталеина. Погрешность этого метода заключается в том, что щелочи, помимо CO_2 , титруют и другие имеющиеся в водах свободные кислоты (например, органические кислоты) и, кроме того, реагируют со щелочноземельными металлами, образуя слаборастворимые в воде гидраты окисей их. Для предупреждения образования гидратов окисей в исследуемую воду прибавляют сегнетову соль ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$), которая уменьшает степень диссоциации щелочи (действие одноименного иона) и тем самым не способствует выпадению гидратов.

Вследствие летучести CO_2 определение ее производят из специально отобранной пробы или на месте у водопункта, причем, так же как и для H_2S , выполняют два определения — ориентировочное и окончательное.

Определение агрессивной CO_2 производится только из пробы со специальной мраморной добавкой (см. способ консервации пробы для определения агрессивной CO_2). Основано на том, что при взаимодействии с мрамором агрессивная CO_2 переходит в HCO_3^- по схеме



Количество иона HCO_3 находится обычным способом, титрованием HCl по метилоранжу. Зная количество HCO_3' , имевшееся в исследуемой воде без мраморной добавки, и суммарное количество HCO_3' после добавления в воду мрамора, легко найти содержание агрессивной CO_2 в исследуемой пробе.

Определение свободной углекислоты. Ход анализа. Ориентировочное определение: 1. В коническую колбу поместить 50—100 мл исследуемой воды (из специально отобранной пробы. См. способ отбора проб растворенных газов без разделения газа и воды). Вливать воду в колбу при помощи сифона и пипетки так же, как при определении сероводорода.

2. Добавить к пробе 1 мл 30-процентного раствора сегнетовой соли, 8—10 капель 0,1-процентного раствора фенолфталеина и титровать 0,05 н. NaOH до появления устойчивой слабо-розовой окраски, не исчезающей при энергичном встряхивании жидкости.

Окончательное определение. В коническую колбу отмерить 0,05 н. NaOH в количестве, израсходованном на предварительное определение. Прилить 1 мл 1-процентного раствора сегнетовой соли, 8—10 капель фенолфталеина, 50—100 мл исследуемой воды (тем же способом, что и раньше) и дотитровать, энергично встряхивая жидкость, 0,05 н. NaOH до слабо-розовой устойчивой окраски.

Расчет производится по формуле (по данным окончательного определения)

$$N_1 = \frac{N_2 V_2}{V_1},$$

где N_1 — нормальность CO_2 , т. е. содержание ее в грамм-эквивалентах на литр исследуемой воды; N_2 — нормальность NaOH ; V_2 — объем NaOH , израсходованный на титрование; V_1 — объем исследуемой воды.

Содержание CO_2 равно $N_1 \cdot 44 \cdot 1000$ мг/л.

Определение агрессивной углекислоты. Ход анализа.

1. Пробу воды с мраморной добавкой оставить стоять на неделю, взбалтывая ее по 2—3 раза в день.

2. По прошествии указанного срока отфильтровать часть воды через сухой фильтр, отобрать 50—100 мл фильтрата и поместить его в коническую колбу.

3. Добавить в колбу 2—3 капли метилоранжа и титровать жидкость 0,1 н. раствором HCl до перехода желтой окраски в розовую.

4. Оттитровать 0,1 н. HCl по метилоранжу в другой конической колбе 50—100 мл исследуемой воды без мраморной добавки (для определения количества HCO_3' , содержащегося в воде).

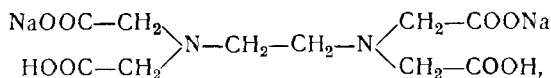
Расчет производится по формулам

$$1. V_2 = a - b, \quad 2. N_1 = \frac{V_2 N_2}{V_1},$$

где a — объем HCl , израсходованный на титрование пробы с мраморной добавкой; b — объем HCl , израсходованный на титрование пробы без мраморной добавки; V_2 — объем HCl , израсходованный на титрование HCO_3' , образовавшийся за счет агрессивной CO_2 ; N_2 — нормальность HCl ; V_1 — объем исследуемой воды.

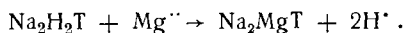
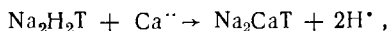
Содержание CO_2 агрессивной равно $N_1 \cdot 22 \cdot 1000$ мг/л.

Определение жесткости. Суммарное определение кальция и магния (жесткость воды) производится трилонометрическим способом, который основан на использовании реактива трилона Б — кислой натриевой соли этилен-диаминтетра-уксусной кислоты

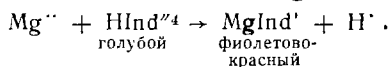


или сокращенно $\text{Na}_2\text{H}_2\text{T}$.

В щелочной среде трилон Б образует с ионами Ca и Mg плохо диссоциированные комплексы. Реакции идут по схеме

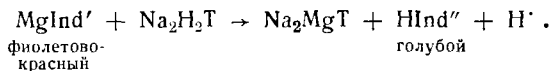


В качестве индикатора применяется хром сине-черный, дающий окрашенное соединение с ионом Mg . Реакция идет по схеме



(Кальций также образует с хром сине-черным комплекс, однако последний бесцветен).

Комплексы кальция и магния с трилоном являются более стойкими (имеют меньшую константу нестойкости), чем комплекс магния с хром сине-черным. Если к исследуемой пробе прибавить хром сине-черный, то в присутствии магния (и кальция) проба окрасится в фиолетово-красный цвет (образуется MgInd'). При титровании полученной смеси раствором трилона Б трилон сначала свяжет свободные (не связанные с индикатором) ионы магния и кальция, а затем у точки конца титрования произойдет разрушение комплекса MgInd' трилоном, так как реакция идет в сторону образования комплексов с наименьшей константой нестойкости. В конце титрования реакция пойдет по схеме



Согласно этой реакции в момент эквивалентности произойдет резкое изменение окраски раствора: фиолетово-красный цвет его

⁴ Ind'' — условное обозначение органической части индикатора.

сменится на ярко-голубой вследствие выделения в свободном виде индикатора хром сине-черного, окрашенного в щелочной среде в голубой цвет.

Хром сине-черный обладает свойством менять свою окраску не только в присутствии магния, но и при изменении величины рН раствора. Так, при нарастании кислотности воды голубая окраска индикатора сменяется оранжево-красной. Для того чтобы предотвратить эту побочную реакцию, в исследуемый раствор добавляют буфер — смесь NH_4Cl и NH_4OH , — нейтрализующий действие выделяющихся по реакции между трилоном и щелочными землями ионов водорода и поддерживающий рН раствора постоянным (примерно около 10).

Определение жесткости трилонометрическим способом должно производиться при соблюдении следующих условий:

1. Суммарное содержание ионов кальция и магния во взятом для анализа объеме не должны превышать 0,5—1 мг-экв. Это значит, что на титрование жесткости не должно затрачиваться большее 2,5—5 мл 0,01 н. раствора трилона Б. П. А. Крюков и Н. П. Циба⁵ рекомендуют пользоваться табл. 5 для выбора необходимого количества воды для анализа.

Таблица 5

Жесткость воды (в мг-экв/л)	Объем пробы (в мл)	Нормальность раствора трилона Б
0,5—5,0	50	0,01
5,0—10,0	25	0,01
10,0—20,0	10	0,01
20,0—50,0	10	0,05

2. Определению жесткости мешает высокое содержание карбонатных и гидрокарбонатных солей кальция и магния в исследуемой пробе. Эти соли при подщелачивании раствора (при добавлении буфера) могут выпадать в осадок, вследствие чего реакция титрования жесткости трилоном пойдет очень медленно. Для устранения влияния карбонатных и гидрокарбонатных солей их разрушают соляной кислотой, удаляя затем образовавшуюся CO_2 кипячением или продуванием грушей.

3. Определению жесткости мешают многие катионы металлов — Fe, Al, Mn, Cu и пр. Присутствуют они в водах обычно в малых количествах. Наиболее простым способом устранения их влияния является способ разбавления исследуемой пробы дистиллированной водой для уменьшения концентрации перечисленных катионов. Если же содержание железа и марганца в пробе сравнительно велико, их следует предварительно осадить

⁵ Современные методы химического анализа природной воды. М., Изд. АН СССР, 1955.

аммиаком и удалить фильтрованием. Влияние марганца (Mn) удастся устранить также (при небольших его концентрациях) добавлением гидроксилamina — NH_2OH . Гидроксиламин относится к числу сильных восстановителей. Он препятствует окислению Mn^{2+} до Mn^{4+} и выпадению последнего в виде бурого осадка MnO_2 , мешающего трилометрическому титрованию жесткости.

Ход анализа. 1. Поместить определенный объем исследуемой воды в коническую колбу (объем рассчитывается таким образом, чтобы в нем содержалось не более 0,5—1 мг-экв $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$). Добавить в колбу до 50 мл дистиллированной воды (если взятый объем окажется меньше 50 мл) и прилить из бюретки 0,1 н. раствор HCl в количестве, затраченном на титрование HCO_3^- и CO_3^{2-} . Кипятить пробу в течение 2 минут или продувать 3 минуты резиновой грушей.

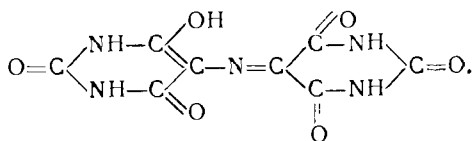
2. После охлаждения раствора (если для удаления CO_2 он нагревался) добавить в колбу 5 мл буферного раствора, 10 капель хром сине-черного и титровать трилоном Б полученную смесь, окрасившуюся в фиолетово-красный цвет до ярко-голубой окраски (переход окраски будет постепенный, от фиолетово-красной через лиловую и фиолетово-синюю до голубой). Следует иметь в виду, что прибавление избытка трилона Б не вызывает дальнейшего изменения окраски, поэтому в качестве эталона для сравнения может служить заведомо перетитрованная проба. Расчет производится по формуле

$$N_1 = \frac{N_2 V_2}{V_1},$$

где N_1 — нормальность суммы $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ в исследуемой пробе, т. е. содержание их в грамм-эквивалентах на литр; N_2 — нормальность трилона; V_2 — объем трилона, израсходованный на титрование; V_1 — объем исследуемой воды.

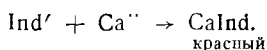
Умножив N_1 на 1000, найдем величину жесткости в миллиграмм-эквивалентах на литр.

Определение кальция можно производить трилометрическим способом, употребляя в качестве рабочего реактива трилон Б и используя специфический для ионов кальция индикатор-мурексид. Мурексид — это аммонийная соль одноосновной пурпуровой кислоты. Его формула

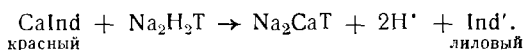


Мурексид окрашивает раствор в кислой и нейтральной среде в красный цвет и имеет лиловую окраску в щелочной среде (при

pH более 9). С ионом кальция мурексид образует комплекс, окрашенный в красный цвет. Реакция идет по схеме



Комплекс CaInd менее стоек, чем комплекс Ca с трилоном — Na_2CaT . Поэтому, если к исследуемой воде добавить мурексида, то раствор сначала примет красную окраску из-за образования CaInd . Затем при титровании трилоном Б трилон в первую очередь будет реагировать со свободными ионами Ca . В точке эквивалентности начнется реакция разрушения трилоном мурексида кальция по схеме



Следовательно, произойдет изменение красной окраски раствора в лиловую, что и укажет на конец титрования (Mg^{++} вступает во взаимодействие с трилоном только после полного связывания Ca^{++}).

Лиловое окрашивание мурексида наступает только в присутствии свободных ионов щелочи в растворе, т. е. в щелочной среде. Поэтому реакцию титрования кальция трилоном Б проводят в присутствии NaOH, добавляя его в таком количестве, которое обеспечивает величину pH около 9—10.

Определение калыция тригонометрическим способом должно производиться при соблюдении следующих условий.

1. Содержание ионов Са во взятом для анализа объеме не должно превышать 0,5—1 мг-экв. Это значит, что на титрование кальция не должно затрачиваться больше 2,5—5 мл 0,01 н. раствора трилона Б.

Н. Г. Фесенков⁶ рекомендует пользоваться табл. 6 для выбора необходимого количества воды для анализа.

Таблица 6

Концентрация ионов Са (в мг-экв/л)	Объем пробы (в мл)	Нормальность раствора трилона Б
0,5—2,5	100	0,01
2,5—5,0	50	0,01
5,0—10,0	25	0,01
10,0—20,0	25	0,02
20,0—40,0	25	0,05

2. Определению Ca^{++} мешают ионы HCO_3 и CO_3 (а также ионы фосфорной и кремневой кислот). Указанные ионы в щелочной

⁶ Современные методы химического анализа природной воды. М., Изд. АН СССР, 1955.

среде (при добавлении NaOH) образуют карбонаты кальция (фосфаты и силикаты кальция), которые, выпадая в осадок, исключительно медленно титруются трилоном (титрование может растянуться более чем на 20 минут). Для устранения вредного влияния карбонатов и гидрокарбонатов их разрушают соляной кислотой, удаляя затем образовавшуюся CO_2 кипячением или продуванием грушей.

3. Определению Ca^{++} мешают ионы Mg , Na и K при их большом содержании в исследуемой пробе. Mg^{++} мешает потому, что он образует в щелочной среде хлопьевидный осадок гидрата окиси магния, который частично адсорбирует своей поверхностью мурексид. Ионы Na и K (при их очень высокой концентрации) оказывают влияние на четкость перехода окраски раствора из красной в лиловую. Вредное воздействие K^+ , Na^+ и Mg^{++} устраняется соответствующим разбавлением исследуемой воды дистиллированной водой.

4. Определению Ca^{++} мешают ионы Fe , Al , Cu и Mn . При малом содержании влияние их можно ослабить разбавлением пробы дистиллированной водой.

Ход анализа. 1. Поместить определенный объем исследуемой воды в коническую колбу (объем берется такой же, как для титрования общей жесткости). Добавить в колбу до 50 мл дистиллированной воды (если взятый объем окажется меньше 50 мл) и прилить из бюретки 0,1 н. раствор HCl в количестве, затраченном на титрование HCO_3' и CO_3'' . Кипятить пробу в течение 2 минут или продувать 3 минуты резиновой грушей.

2. После охлаждения раствора (если для удаления CO_2 он нагревался) добавить в колбу 2 мл 2 н. NaOH (из бюретки), 10—15 мг сухой смеси мурексида с NaCl (или с K_2SO_4) и титровать трилоном окрасившуюся в красный цвет жидкость до перехода красной окраски в лиловую.

Расчет производится по формуле

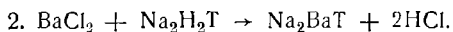
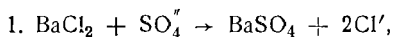
$$N_1 = \frac{N_2 V_2}{V_1},$$

где N_1 — нормальность кальция в исследуемой пробе, т. е. содержание его в г-экв/л; N_2 — нормальность трилона; V_2 — объем трилона, израсходованный на титрование; V_1 — объем исследуемой воды.

Содержание Ca^{++} равно $N_1 \cdot 1000 \cdot 20$ мг/л.

Определение магния. Наиболее часто при трилонометрическом определении щелочных металлов магний находят расчетным путем, зная сумму эквивалентов $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$ (общая жесткость) и количество эквивалентов Ca^{++} (по разности). Умножив количество миллиграмм-эквивалентов Mg^{++} на 12 (эквивалентный вес магния), найдем содержание его в миллиграммах на литр.

Определение $\text{SO}_4^{''}$. При трилонометрическом определении жесткости ион SO_4 также анализируется трилонометрическим методом. В основе этого метода лежат реакции связывания ионов SO_4 избытком раствора BaCl_2 известной концентрации и последующего оттитровывания избыточного BaCl_2 трилоном Б. Реакции идут по схеме:



Одновременно со связыванием Ba^{++} трилон будет реагировать с Mg^{++} и Ca^{++} , образуя с ними плохо диссоциированные комплексы — Na_2MgT и Na_2CaT . Поэтому при определении $\text{SO}_4^{''}$ трилонометрическим способом в отдельной пробе следует предварительно оттитровать общую жесткость, величина которой затем должна быть учтена при расчете количества $\text{SO}_4^{''}$.

Индикатором при трилонометрическом титровании $\text{SO}_4^{''}$ служит хром сине-черный, который образует в щелочной среде с ионом магния комплекс, окрашенный в фиолетово-красный цвет. При титровании раствора (содержащего ионы Ba , Ca и Mg в присутствии хром сине-черного) трилоном Б в щелочной среде сначала образуются комплексы трилона с Ca^{++} со свободными ионами Mg и с Ba . Затем Mg^{++} извлекается трилоном из комплекса с хром сине-черным, в результате чего в точке эквивалентности меняется цвет раствора от фиолетово-красного до ярко-голубого (см. определение общей жесткости трилоном). Так как переходы окраски обусловлены присутствием Mg^{++} в растворе, а количество его в некоторых водах может оказаться весьма низким, необходимо при трилонометрическом определении сульфатов добавлять к исследуемой пробе точно отмеренный объем MgCl_2 известной концентрации. Количество добавленного MgCl_2 учитывается затем при расчете $\text{SO}_4^{''}$.

Определение $\text{SO}_4^{''}$ трилонометрическим способом должно производиться при соблюдении следующих условий:

1. Содержание ионов $\text{SO}_4^{''}$ во взятом объеме воды не должно быть менее 0,025 мг-экв и не более 0,5 мг-экв.

П. А. Крюков и Л. И. Номикос⁷ рекомендуют пользоваться табл. 7 для выбора необходимого объема исследуемой воды, количества MgCl_2 и BaCl_2 для анализа.

2. Определению сульфатов мешают те же ионы, которые были перечислены при описании трилонометрического титрования жесткости. Устранение их влияния производится способами, указанными при изложении анализа общей жесткости.

Ход анализа. 1. Определенный объем исследуемой воды поместить в коническую колбу (величину объема находят по

⁷ Современные методы химического анализа природной воды. М., Изд. АН СССР, 1955.

табл. 7), добавить (если объем окажется менее 50 мл) дистиллированной воды до 50 мл, бросить в пробу кусочек бумажки конго и по каплям приливать HCl (1:1) до перехода окраски конго в сиреневый цвет.

Таблица 7

Концентрация ионов SO_4 (в мг-экв/л)	Объем пробы (в мл)	Нормальность раствора BaCl_2	Объем раствора BaCl_2 (в мл)	Нормальность раствора MgCl_2	Объем раствора MgCl_2 (в мл)
1	25	0,02	2,5	0,02	2,5
2	25	0,02	5	0,02	5
5	25	0,02	12,5	0,02	12,5
10	25	0,1	5	0,1	5
20	25	0,1	10	0,1	10
50	10	0,1	10	0,1	10
100	5	0,1	10	0,1	10

2. К подкисленной исследуемой пробе прибавить смесь растворов BaCl_2 и MgCl_2 в количествах, указанных в табл. 7. Оставить стоять на 10—15 минут.

3. По истечении указанного срока добавить в пробу по каплям буферный раствор до перехода окраски бумаги конго из синего в красный цвет и сверх того еще 5 мл. Прибавить 10 капель хром сине-черного и титровать окрасившуюся в фиолетово-красный цвет жидкость трилоном Б до перехода окраски в ярко-голубую.

4. Оттитровать трилоном Б смесь растворов BaCl_2 и MgCl_2 , взятых в тех же объемах, которые были прибавлены к исследуемой пробе. Для этого влить в коническую колбу эти растворы, добавить до 50 мл дистиллированной воды, 5 мл буферного раствора, 10 капель хром сине-черного и титровать трилоном до перехода фиолетово-красной окраски в голубую.

Расчет производится по формуле

$$N_1 = (a + b_1 - b) \frac{N_2}{V_1},$$

где N_1 — нормальность $\text{SO}_4^{''}$ в исследуемой воде, т. е. содержание $\text{SO}_4^{''}$ в грамм-эквивалентах на литр; a — количество миллилитров трилона, израсходованного на титрование смеси BaCl_2 и MgCl_2 ; b — количество миллилитров трилона, израсходованное на титрование общей жесткости; b_1 — количество миллилитров трилона, израсходованное на титрование пробы после осаждения в ней BaSO_4 ; N_2 — нормальность трилона; V_1 — объем исследуемой воды.

Содержание $\text{SO}_4^{''}$ равно $N_1 \cdot 1000 \cdot 48$ мг/л.

Колориметрические определения

Определение NO_2' . Количественное определение NO_2' основано на том, что нитриты (NO_2) образуют азокраску, окрашенную в красный цвет, с уксуснокислым раствором α -нафтиламина $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{—NH}_2$ и сульфаниловой кислоты $\text{H}_3\text{—N—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_3\text{H}$ (смесь α -нафтиламина и сульфаниловой кислоты называется реактивом Грисса). Полученный окрашенный раствор сравнивают со стандартным методом уравнивания, применяя для этой цели простейшие колориметры сливания.

Ход анализа. 1. Поместить в один из сосудов колориметра 50 мл исследуемой воды (если вода мутная, то ее следует предварительно отфильтровать). Добавить 4 мл раствора α -нафтиламина и 4 мл сульфаниловой кислоты. Довести смесь в сосуде дистиллированной водой до 100 мл и тщательно перемешать.

2. В другой сосуд колориметра поместить 5 мл стандартного раствора NaNO_2 (1 мл стандартного раствора содержит 0,001 мг NO_2'). Добавить 4 мл раствора α -нафтиламина и 4 мл сульфаниловой кислоты. Довести смесь в сосуде дистиллированной водой до 100 мл и тщательно перемешать.

3. Оставить стоять растворы в обоих сосудах на 20 минут, а затем уравновесить полученные окраски, наблюдая окраску сверху на белом фоне (поместив сосуды на белый лист бумаги): из того сосуда, где окраска ярче, жидкость понемногу сливать или через кран (если сосуды снабжены кранами), или при помощи пипетки, отбирая воду из сосуда сверху. Когда окраски в обоих цилиндрах сравняются, произвести, пользуясь линейкой или миллиметровой бумагой, отсчет высоты столбов стандартного и исследуемого растворов.

Расчет производится по формуле.

$$C_{\text{исп}} = \frac{C_{\text{ст}} \cdot V_{\text{ст}} \cdot h_{\text{ст}}}{V_{\text{исп}} \cdot h_{\text{исп}}},$$

где $C_{\text{исп}}$ — количество NO_2' в миллиграммах на один миллилитр воды; $C_{\text{ст}}$ — концентрация стандартного раствора в миллиграммах на один миллилитр; $V_{\text{исп}}$ — объем исследуемой воды, взятой для колориметрирования; $V_{\text{ст}}$ — объем стандартного раствора; $h_{\text{исп}}$ — высота столба жидкости исследуемого раствора; $h_{\text{ст}}$ — высота столба жидкости стандартного раствора. Умножая $C_{\text{исп}}$ на 1000, найдем количество NO_2' в миллиграммах на один литр исследуемой воды.

Определение NO_3' . Колориметрическое определение NO_3' основано на том, что нитраты (NO_3) образуют с фенолдисульфокислотой — $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_2\text{OH})_2$ нитропроизводные фенола, окрашенные в присутствии щелочи в желтый цвет. Полученный окрашенный раствор сравнивают со стандартным методом уравнивания, применяя для этой цели колориметр сливания.

Определению мешает ион хлора, поэтому его следует предварительно удалить.

Ход анализа. 1. Отмерить пипеткой 10—50 мл исследуемой воды (с таким расчетом, чтобы во взятом объеме содержалось не более 0,4 мг NO_3), поместить ее в коническую колбу, прибавить туда 0,1 н. раствор Ag_2SO_4 в количестве, эквивалентном содержанию хлора. Образовавшийся осадок AgCl отфильтровать через фильтр с красной лентой.

2. Фильтрат поместить в фарфоровую чашку и выпарить его на водяной бане досуха. К остывшему сухому остатку прибавить 1 мл фенолдисульфокислоты и тщательно растереть стеклянным пестиком до получения однородной массы. Через 10 минут прибавить 10 мл дистиллированной воды и по каплям 10-процентный раствор NH_4OH до щелочной реакции по лакмусу. Полученную желтую жидкость перелить в сосуд колориметра, долить дистиллированной водой до 100 мл и тщательно перемешать.

3. В другой фарфоровой чашке выпарить досуха 10 мл стандартного раствора KNO_3 (стандартный раствор содержит 0,01 мг NO_3 в 1 мл). К остывшему сухому остатку прибавить 1 мл фенолдисульфокислоты, растереть стеклянным пестиком до однородной массы; через 10 минут прибавить 10 мл дистиллированной воды и по каплям 10-процентный NH_4OH до щелочной реакции по лакмусу. Полученную желтую жидкость перелить в другой сосуд колориметра, долить дистиллированной водой до 100 мл и тщательно перемешать.

4. Уравнять окраски в обоих сосудах, наблюдая растворы сверху: из того сосуда, где окраска ярче, сливать жидкость через кран или пипеткой. Когда окраски в обоих сосудах сравняются, произвести, пользуясь линейкой или миллиметровой бумагой, отсчет высоты столбов стандартного и исследуемого растворов.

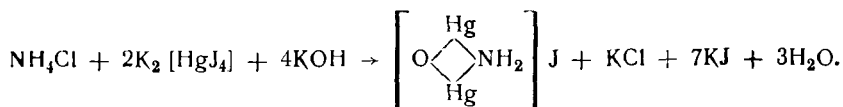
Расчет производится по формуле

$$C_{\text{исп}} = \frac{C_{\text{ст}} \cdot V_{\text{ст}} \cdot h_{\text{ст}}}{V_{\text{исп}} \cdot h_{\text{исп}}},$$

где $C_{\text{исп}}$ — количество NO_3 в миллиграммах на один миллилитр воды; $C_{\text{ст}}$ — концентрация стандартного раствора в миллиграммах на один миллилитр; $V_{\text{исп}}$ — объем исследуемой воды, взятой для колориметрирования; $V_{\text{ст}}$ — объем стандартного раствора; $h_{\text{исп}}$ — высота столба жидкости исследуемого раствора, $h_{\text{ст}}$ — высота столба жидкости стандартного раствора.

Умножая $C_{\text{исп}}$ на 1000, найдем количество NO_3 в миллиграммах на один литр исследуемой воды.

Определение NH_4 . Колориметрическое количественное определение NH_4 основано на том, что NH_4 образует со щелочным раствором иодомеркуриата калия (реактив Несслера) иодид димеркураммония, окрашенный в желто-бурый цвет. Реакция идет по схеме



При малых количествах NH_4^+ образуется желтое окрашивание раствора, при больших — выпадает желто-бурый осадок.

Определению мешают Ca^{++} и Mg^{++} , так как они образуют со щелочью реактива Несслера плохо растворимые в воде гидраты $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Для предупреждения выпадения осадков гидратов в раствор прибавляют сегнетовую соль — $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, которая уменьшает степень диссоциации щелочи (действие одноименного иона) и тем самым не способствует выпадению гидратов.

Полученное желтое окрашивание иодида димеркураммония сравнивают со стандартным раствором методом стандартных серий или методом уравнивания. В последнем случае применяется колориметр сливания.

Ход анализа. 1. Поместить в один из сосудов колориметра 50 мл исследуемой воды, добавить 1 г сегнетовой соли, 4 мл реактива Несслера и довести смесь дистиллированной безаммиачной водой до 100 мл. Тщательно перемешать.

2. В другой сосуд колориметра поместить 4 мл стандартного раствора NH_4Cl (1 мл стандартного раствора содержит 0,005 мг NH_4^+), прибавить немного дистиллированной воды, 1 г сегнетовой соли, 4 мл реактива Несслера и довести смесь дистиллированной водой до 100 мл. Тщательно перемешать.

3. Уравновесить окраски полученных прозрачных желтых растворов, сливая жидкость через кран или пипеткой из того сосуда, где окраска ярче. Когда окраски в обоих сосудах сравняются, произвести, пользуясь линейкой или миллиметровой бумагой, отсчет высоты столбов стандартного и исследуемого растворов.

Расчет производится по формуле

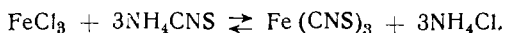
$$C_{\text{исп}} = \frac{C_{\text{ст}} \cdot V_{\text{ст}} \cdot h_{\text{ст}}}{V_{\text{исп}} \cdot h_{\text{исп}}},$$

где $C_{\text{исп}}$ — количество NH_4^+ в миллиграммах на один миллилитр воды; $C_{\text{ст}}$ — концентрация стандартного раствора (в мг на один мл); $V_{\text{исп}}$ — объем исследуемой воды, взятой для колориметрирования; $V_{\text{ст}}$ — объем стандартного раствора; $h_{\text{исп}}$ — высота столба жидкости исследуемого раствора; $h_{\text{ст}}$ — высота столба жидкости стандартного раствора.

Умножая $C_{\text{исп}}$ на 1000, найдем количество NH_4^+ (в мг) на один литр исследуемой воды.

Определение железа. Железо в виде суммарного (закисного и окисного с пересчетом на окисное) определяется либо в растворе, полученном после сплавления полуторных окислов ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) с кислым серноокислым калием, либо из общей

пробы воды без предварительного отделения других компонентов. Существуют различные способы определения железа. Среди них весьма часто применяется колориметрический метод. Основан этот метод на том, что окисное железо (Fe^{+++}) образует с роданистым аммонием или калием соединение — $\text{Fe}(\text{CNS})_3$, имеющее интенсивно красную (крово-красную) окраску. Реакция идет по схеме



Реакция эта обратима. Для того чтобы ее сдвинуть вправо, т. е. направить в сторону образования малодиссоциированного $\text{Fe}(\text{CNS})_3$, в раствор необходимо ввести избыток ионов CNS' . Интенсивность окраски зависит не только от концентрации железа, но и от состава раствора, в котором протекает реакция. Известно, что солянокислая и сернокислая среды снижают окраски, тогда как в азотнокислой среде окраска является наиболее устойчивой и неослабленной.

Если определение железа производят из общей пробы воды (а не из суммы полуторных окислов), то необходимо предварительно окислить закисное железо до окисного. Это достигается обработкой раствора в присутствии соляной кислоты персульфатом аммония — $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, относящимся к числу сильных окислителей.

Окрашенный раствор роданистого железа сравнивают со стандартным раствором методом уравнивания окрасок, применяя для этой цели колориметры сливания или колориметры погружения. Наиболее точные результаты дают колориметры погружения.

Ход анализа. 1. 100 мл прозрачной, бесцветной исследуемой воды поместить в химический стакан, добавить туда 5 мл HCl (1 : 1), 0,5 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и упарить полученную смесь на песчаной бане до объема ~ 50 мл.

2. Охладить смесь и перенести ее количественно в мерную колбу на 100 мл. Добавить туда 5 мл HNO_3 (1 : 1), 10 мл 10-процентного раствора KCNS (или NH_4CNS) и довести дистиллированной водой до 100 мл. Тщательно перемешать.

3. В другую мерную колбу на 100 мл поместить 5 мл стандартного раствора железа $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (в одном миллилитре стандартного раствора содержится 0,01 мг Fe^{+++}) добавить 0,5 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 5 мл HNO_3 (1 : 1), 10 мл 10-процентного раствора KCNS (или NH_4CNS) и довести дистиллированной водой до 100 мл. Тщательно перемешать.

4. Произвести уравнивание полученных окрасок исследуемой воды и стандартного раствора в колориметре погружения. С этой целью исследуемый и стандартный растворы налить в стеклянные стаканчики колориметра примерно на половину их объема, поставить стаканчики в гнезда колориметра и уравновесить окраски растворов при помощи кремальер, наблюдая

через окуляр трубы колориметра окрашенные полукруги; добиться, вращая кремальеры, одинаковой окраски обоих полукругов, после чего взять отсчет высоты столбов исследуемой воды и стандартного раствора, пользуясь линейкой нониусов.

Расчет производится по формуле

$$C_{\text{исп}} = \frac{C_{\text{ст}} \cdot V_{\text{ст}} \cdot h_{\text{ст}}}{V_{\text{исп}} \cdot h_{\text{исп}}},$$

где $C_{\text{исп}}$ — количество Fe^{+++} в миллиграммах на один миллилитр воды; $C_{\text{ст}}$ — концентрация стандартного раствора в миллиграммах на один миллилитр; $V_{\text{исп}}$ — объем исследуемой воды, взятой для колориметрирования; $V_{\text{ст}}$ — объем стандартного раствора; $h_{\text{исп}}$ — высота столба жидкости исследуемого раствора; $h_{\text{ст}}$ — высота столба жидкости стандартного раствора.

Умножая $C_{\text{исп}}$ на 1000, найдем количество Fe^{+++} в миллиграммах на один литр исследуемой воды.

Определение концентрации водородных ионов (рН). Определение величины рН производится электрометрическими и колориметрическими методами. В гидрогеологической практике наиболее широко применяются колориметрические методы. Они основаны на использовании соответствующих индикаторов, изменяющих свою окраску в зависимости от величины концентрации водородных ионов. Существует ряд индикаторов, каждый из которых меняет свою окраску в определенном интервале значений рН, что дает возможность находить величину рН подземных вод во всем диапазоне ее возможных изменений. Из применяющихся колориметрических методов наиболее надежным является метод с буферными растворами. Принцип его заключается в том, что определение рН производится путем сравнения окрасок, полученных при добавлении индикатора к исследуемому раствору и к растворам шкалы, составленной из стандартных, буферных смесей, имеющих определенное значение величины рН. Для охвата всего диапазона рН, характерного для подземных вод, применяются следующие индикаторы, изменяющие окраску:

Метилрот	при рН	4,4—6,0
Бромтимолблау	„ „	6,0—7,6
Крезолрот	„ „	7,6—8,2
Тимолблау	„ „	8,2—9,0

Буферные смеси готовятся таким образом, что величина рН каждой пробирки шкалы отличается от соседней на 0,2 (величина рН самих буферных растворов устанавливается электрометрически с точностью до 0,01—0,02 рН). Для получения точных результатов значения рН необходимо введение солевой и температурной поправок. Солевая поправка вводится из-за существующей разницы между величиной минера-

лизации подземных вод и буферных растворов. Поправка имеет положительное значение, если минерализация буфера выше, чем в воде, в обратном случае поправка отрицательна. Солевая поправка алгебраически складывается с величиной рН, найденной сравнением исследуемой воды со шкалой буферных смесей. В табл. 8 приведены солевые поправки по С. В. Бруевичу (1941) для индикаторов крезолрот и тимолблау при минерализации воды выше 3 г/кг.

Таблица 8

Общая минерализация (в г/кг)	Поправки	Общая минерализация (в г/кг)	Поправки
3	+0,01	15—16	—0,15
4	—0,02	17—18	—0,16
5	—0,05	19—21	—0,17
6	—0,07	22—24	—0,18
7	—0,09	25—27	—0,19
8	—0,11	28—31	—0,20
9—10	—0,12	32—39	—0,21
11—12	—0,13	40	—0,22
13—14	—0,14	50	—0,24
		60	—0,26

Температурная поправка учитывает: отклонение рН буферного раствора от первоначального его значения из-за различия в температурах в момент электролитического измерения рН буферной смеси и определения рН исследуемой воды; изменение константы диссоциации буфера и величины рН воды, обусловленное неодинаковостью температур в момент отбора пробы воды и в момент ее исследования. Температурная поправка приводит значение рН воды к условиям *in situ* (т. е. к моменту отбора пробы воды). Величина поправки находится по формуле Палича

$$\Delta = \delta (t_6 - 18) + \beta (t_w - t'_w),$$

где Δ — температурная поправка; t_6 — температура буфера в момент определения рН; 18 — стандартная температура, при которой обычно производится измерение рН буферных смесей; t_w — температура исследуемой воды в момент отбора; t'_w — температура исследуемой воды в момент определения рН; δ и β — эмпирические коэффициенты, характеризующие изменение рН буфера и воды при изменении температуры воды на 1°C.

Температурная поправка алгебраически складывается с рН, найденной путем сравнения исследуемой воды со шкалой буферных смесей. Коэффициенты δ и β находятся из табл. 9 (по Бруевичу и Скопинцеву) для индикаторов тимолблау, крезолрот и фенолрот.

Таблица 9

pH	δ	β
7,6	+0,0063	—0,0000
7,7	+0,0058	—0,0002
7,8	+0,0053	—0,0005
7,9	+0,0048	—0,0008
8,0	+0,0043	—0,0011
8,1	+0,0038	—0,0014
8,2	+0,0032	—0,0017
8,3	+0,0027	—0,0020
8,4	+0,0022	—0,0023
8,5	+0,0017	—0,0026
8,6	+0,0012	—0,0029
8,7	+0,0007	—0,0032

Ход анализа. 1. Специальную пробирку такого же диаметра, как и пробирки шкалы, сполоснуть 2—3 раза исследуемой водой и наполнить водой до метки (10 мл).⁸

2. Добавить пипеткой раствор индикатора (начинают с метилрота или бромтимолблау) в количестве 0,5 мл, перемешать смесь и сравнить установившуюся в воде окраску с окраской в пробирке шкалы того интервала, для которого предназначен прилитый в пробирку с водой индикатор.

3. Если окраска в пробирке выходит за пределы диапазона шкалы данного индикатора, то определение повторить, взяв соседний индикатор.

4. Если окраска исследуемой воды совпадает с окраской одной из пробирок шкалы, то pH исследуемой воды считают соответствующим значению pH, указанному на данной пробирке. Если же цвет воды в пробирке является промежуточным между двумя пробирками шкалы, то значение pH находят интерполяцией.

5. Для введения температурной поправки замерить температуру исследуемой воды в момент определения и температуру буферных растворов шкалы. Вычислить величину pH, используя значения температурной и солевой поправок.

*Определение As.*⁹ Количественное колориметрическое определение мышьяка основано на реакции между мышьяковистым водородом (AsH_3) и сулемой ($HgCl_2$), в результате чего образуется соединение сложного состава, окрашенное в желто-коричневый цвет. Для проведения реакции предварительно сулемой пропитывают фильтровальную бумагу и соответствующую

⁸ Если исследуемая вода мутная, перед определением pH ее следует профильтровать.

⁹ А. А. Резников и Е. П. Муликовская. Методы анализа природных вод. Госгеолтехиздат, 1954.

шее окрашивание получают на этой бумаге. Сравнивая интенсивность окраски пятна, образовавшегося при анализе исследуемой воды, с окраской серии пятен, получающихся за счет воздействия на пропитанную сулемой бумагу стандартных растворов с различной концентрацией мышьяка, судят о количестве мышьяка в исследуемой пробе.

В подземных водах мышьяк содержится главным образом в виде ионов мышьяковой кислоты — HAsO_4^{3-} . Эти ионы для проведения реакции с сулемой предварительно восстанавливают водородом до AsH_3 . Водород получают по реакции между серной кислотой и гранулированным цинком. Определение производят в приборе, изображенном на рис. 26. Гранулированный цинк загружают в колбу 1 прибора, куда же помещают определенный объем исследуемой воды. Капельная воронка 2 служит для введения H_2SO_4 в колбу 1. Трубку 3, присоединенную к колбе, наполняют мелкими кусочками фильтровальной бумаги, пропитанной 5-процентным раствором уксуснокислого свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Назначение этой трубки с наполнителем — поглощать H_2S , образование которого возможно по реакции между водородом и содержащимися в исследуемой воде сульфатами. В трубку 3 вставляется стеклянный наконечник 4, на расширенный конец которого при помощи резинового кольца надевается бумажка, пропитанная сулемой.

Ход анализа. 1. Для проверки чистоты применяющихся реактивов на содержание мышьяка произвести холостой опыт. С этой целью поместить в колбу 1 8—10 г химически чистого цинка, влить туда 1 мл 1-процентного раствора медного купороса, собрать прибор, как это показано на рис. 26, прикрепив на стеклянный наконечник 4 бумажку, пропитанную сулемой. Через воронку 2 влить в колбу прибора 15 мл H_2SO_4 (1 : 4). Если по прошествии 30 минут не произойдет побурения бумажки, это укажет на необходимую чистоту реактивов.

2. Освободить колбу от введенной серной кислоты, добавить туда 2—3 г гранулированного цинка и влить определенный объем исследуемой воды (50—100 мл). Собрать прибор, надев на стеклянный наконечник сулемовую бумажку. Влить

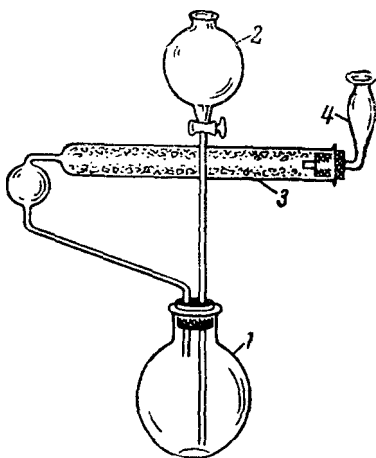


Рис. 26. Прибор для определения мышьяка.

1 — плоскодонная колба; 2 — капельная воронка; 3 — трубка с кусочками фильтровальной бумаги; 4 — стеклянный наконечник.

через воронку в колбу 1 мл 1-процентного CuSO_4 , 15 мл H_2SO_4 (1:4). Через 30 минут определение закончить. Снять бумажку с образовавшимся на ней окрашенным пятном и сравнить это пятно со стандартной шкалой пятен.

3. Для получения шкалы окрашенных пятен отмеривать и помещать в колбу прибора последовательно 0,05, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 мл и т. д. стандартного раствора мышьяка, содержащего в 1 мл 0,02 мг HAsO_4'' , добавлять к каждой порции 50 мл дистиллированной воды и выполнять определения мышьяка способом, описанным в пункте 2. Содержание HAsO_4'' во взятом объеме исследуемой воды соответствует тому из стандартных растворов, который дает одинаково окрашенное пятно с бумажкой, пропитанной сулемой.

*Определение фосфора.*¹⁰ Колориметрический способ определения фосфора основан на том, что фосфаты образуют с серно-кислым раствором молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ комплексную фосфорно-молибденовую кислоту — $\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$. Последняя в сильноокислом растворе восстанавливается при помощи SnCl_2 до так называемой «молибденовой сини», окрашенной в ярко-голубой цвет. Интенсивность окраски пропорциональна количеству содержащегося в исследуемой пробе фосфата. Окраску исследуемого раствора сравнивают по методу уравнивания с окраской стандартного раствора фосфата, употребляя для этой цели колориметры сливания.

Ход анализа. 1. Поместить в один из сосудов колориметра 50 мл исследуемой воды, в другой сосуд — 1—3 мл стандартного раствора фосфата — KH_2PO_4 (1 мл стандартного раствора содержит 0,001 мг HPO_4'').

2. Довести объемы в обоих сосудах дистиллированной водой до 90 мл и тщательно перемешать содержимое сосудов.

3. Добавить в оба сосуда по 2 мл серноокислого раствора молибдата аммония, по 2 капли раствора SnCl_2 и дистиллированной воды до 100 мл и тщательно перемешать. По истечении 10 минут уравнивать окраски в сосудах, наблюдая их сверху на белом фоне. Из того сосуда, где окраска более интенсивна, отбирать жидкость пипеткой или сливать через кран. Когда окраски уравниваются, замерить высоты столбов в обоих сосудах, пользуясь линейкой или миллиметровой бумагой.

Расчет производится по формуле

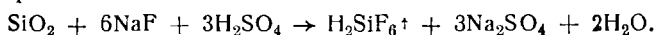
$$C_{\text{сп}} = \frac{C_{\text{ст}} \cdot V_{\text{ст}} \cdot h_{\text{ст}}}{V_{\text{исп}} \cdot h_{\text{исп}}},$$

где $C_{\text{исп}}$ — количество HPO_4'' в миллиграммах на один миллилитр воды; $C_{\text{ст}}$ — концентрация стандартного раствора в миллиграммах на один миллилитр; $V_{\text{исп}}$ — объем исследуемой воды, взятой для колориметрирования; $V_{\text{ст}}$ — объем стандартного

¹⁰ А. А. Резников и Е. П. Муликовская. Методы анализа природных вод. Госгеолтехиздат, 1954.

раствора; $h_{\text{исп}}$ — высота столба жидкости исследуемого раствора; $h_{\text{ст}}$ — высота столба жидкости стандартного раствора. Умножив $C_{\text{исп}}$ на 1000, найдем количество HPO_4 в миллиграммах на один литр исследуемой воды.

Определение фтора.¹¹ Количественное определение фтора производится колориметрическим путем и основано на том, что ионы фтора изменяют окраску фиолетово-красного цирконализаринового лака. Фтор разрушает этот лак, образуя с цирконием устойчивый комплекс $[\text{ZrF}_6]''$ и освобождая ализарин в свободном состоянии. Последний имеет зеленовато-желтую окраску. Проявление зеленовато-желтой окраски на фоне фиолетово-красного цирконализаринового лака будет тем интенсивнее, чем выше содержание фтора в исследуемой воде. Определению мешают фосфаты и сульфаты, поэтому предварительно фтор отгоняют в виде H_2SiF_6 . Отгонку производят в приборе, изображенном на рис. 27. Исследуемую воду сначала концентрируют (так как содержание фтора в природных водах обычно очень невелико). Концентрирование осуществляют из порции воды с добавкой соды для создания щелочной среды, так как из кислых и нейтральных растворов соединения фтора легко улетучиваются. Полученный концентрат помещают в колбу 1, туда же добавляют несколько зерен чистого кварцевого песка (SiO_2) и 20 мл концентрированной H_2SO_4 . Перегонку производят при температуре 130—140°. Измеряют температуру термометром 3, помещенным в колбу. Для регулирования температуры в колбу вставляется воронка 2 с краном. В воронку наливается дистиллированная вода. Для конденсации H_2SiF_6 к колбе присоединен через ловушку 4 холодильник 5. Конденсат собирается в коническую колбу 6. При нагревании содержимого колбы 1 реакция в ней идет по схеме.



Конденсат H_2SiF_6 , собранный в колбе, содержит также и HCl , образовавшуюся по реакции между хлоридами, имевшими в исследуемой воде, и концентрированной H_2SO_4 . Для ней-

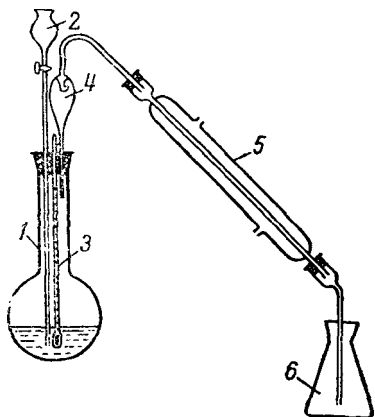


Рис. 27. Прибор для определения фтора:

1 — круглодонная колба; 2 — капельная воронка; 3 — термометр; 4 — ловушка; 5 — холодильник; 6 — коническая колба.

¹¹ А. А. Резников и Е. П. Муликовская. Методы анализа природных вод. Госгеолтехиздат, 1954.

трализации HCl дистилят обрабатывают содой в количестве, зависящем от первоначального содержания хлоридов во взятом объеме воды. Объем израсходованной соды учитывается, зная его, рассчитывают Cl' и эквивалентное ему количество NaCl. Найденное количество NaCl прибавляют к стандартным растворам для того, чтобы сравнение окрасок исследуемой воды и стандартного раствора производить в строго одинаковых условиях.

Нейтрализацию конденсата содой осуществляют по индикатору конго (бумажка) до отчетливого покраснения синей бумажки. Нейтрализованный конденсат обрабатывают смесью соляной и серной кислот и определенным количеством цирконализаринового лака. Полученную окраску сравнивают со шкалой стандартных растворов (метод стандартных серий), обработанных так же, как и исследуемая вода.

Ход анализа. 1. 250—500 мл исследуемой воды поместить в химический стакан, добавить туда 10—20 мг Na_2CO_3 (сухой) и упарить до объема ~ 50 мл.

2. Перенести полученный раствор в круглодонную колбу прибора, изображенного на рис. 27. В колбу добавить несколько зернышек кварцевого песка, 20 мл концентрированной H_2SO_4 , и собрать прибор так, как это показано на рисунке.

3. Поместить круглодонную колбу прибора в колбонагреватель так, чтобы она была погружена в него на $\frac{1}{3}$. Поддерживать температуру в колбе на 130—140°, добавляя в случае повышения температуры холодную дистиллированную воду из воронки с краном в необходимом количестве.

4. Перегонку продолжать до тех пор, пока в конической колбе накопится 150—200 мл конденсата.

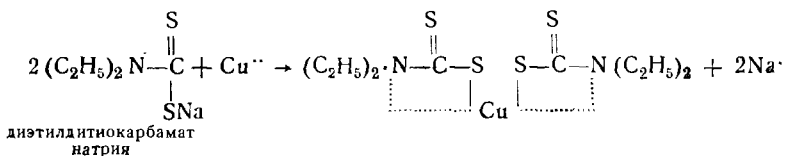
5. Нейтрализовать конденсат 3 н. раствором соды из бюретки в присутствии бумажки конго до ее покраснения. Взять отчет количества затраченной на нейтрализацию соды.

6. Удалив бумажку конго, сконцентрировать раствор до 80—90 мл, перенести его в стакан емкостью на 100 мл, прибавить туда 2 мл 3 н. раствора HCl, 2 мл 3 н. H_2SO_4 , 2 мл цирконализаринового лака и довести смесь до 100 мл дистиллированной водой. Сравнение полученной окраски производить со шкалой стандартных растворов на другой день.

7. Для приготовления шкалы стандартных растворов в стаканы емкостью на 100 мл налить по 50 мл свежеперегнанной дистиллированной воды. В каждый стакан за исключением одного добавить стандартный раствор NaF (содержащий в 1 мл 0,01 мг F') в количестве 2, 4, 6, 8 и 10 мл. В стаканы со стандартным раствором NaF и в стакан, куда налита только одна дистиллированная вода, прилить 2 мл $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 2 мл $2\text{NH}_4\text{Cl}$, 2 мл цирконализаринового лака и довести объем смеси до 100 мл дистиллированной водой. Если в исследуемом конденсате содержится более 1 г NaCl (рассчитать по данным, полу-

ченным при нейтрализации содой), то в стаканы стандартной шкалы добавить NaCl в количестве, равном его содержанию в конденсате.

Определение меди¹² основано на взаимодействии диэтилдитиокарбамата натрия с медью в аммиачной среде с образованием окрашенного в бурый цвет диэтилдитиокарбамата меди. Реакция идет по схеме



Полученное соединение затем экстрагируется четыреххлористым углеродом (CCl₄), и окраска его сравнивается с эталонами так называемой имитирующей стандартной шкалы. Имитирующая шкала представляет собой линейку из органического стекла, на которой имеются закрытые окрашенной пленкой и открытые отверстия. Пленки окрашены в различных цвет стандартными растворами меди. По линейке передвигается движок с двумя гнездами: в одно гнездо вставляется пробирка с дистиллированной водой, в другое — пробирка с исследуемым раствором, обработанным диэтилдитиокарбаматом натрия и четыреххлористым углеродом. При колориметрировании пробирка с исследуемым раствором устанавливается против свободного отверстия, а пробирка с дистиллированной водой — против отверстия, закрытого пленкой. Движок передвигают по линейке, пока не подберут окраску пленки, сходную с окраской исследуемого раствора.

Метод определения меди с диэтилдитиокарбаматом натрия применим при содержании меди от 0,02 до 1 мг/л. Определению не мешают ионы Fe до 20 мг/л, Mn до 15 мг/л, Pb и Zn до 10 мг/л. Органические соединения мешают, так как экстрагирующее вещество — четыреххлористый углерод после перемешивания с исследуемым раствором плохо отделяется от водного слоя, образуя стойкую эмульсию из мелко раздробленных несливающихся капелек. По той же причине нельзя производить определение меди описываемым способом в сильно минерализованных водах.

Ход анализа. 1. Поместить 10 мл исследуемой воды в пробирку бесцветного стекла с притертой пробкой (емкостью в 20 мл). Добавить 0,5 мл 50-процентного раствора сегнетовой соли, 0,05 мл 25-процентного раствора аммиака и 0,2 мл 0,1-процентного раствора диэтилдитиокарбамата натрия, 1 мл четы-

¹² Полевая лаборатория ЛГ-1 типа ВСЕГИНГЕО, 1955.

рехлористого углерода. Последние два реактива добавлять точно, отмеряя их количество микропипеткой.

2. Полученную в пробирке смесь энергично встряхивать в течение двух минут.

3. Сравнить окраску в пробирке с окраской эталонов имитирующей стандартной шкалы.

Содержание меди вычисляются по формуле

$$x = \frac{a \cdot 1000}{V} \text{ мг/л,}$$

где a — количество меди в мг , показанное на эталоне имитационной шкалы, совпавшем по окраске с исследуемым раствором; V — объем исследуемой воды в мл .

Если окраска исследуемой воды бледнее, чем окраска эталона шкалы, соответствующего содержанию $0,02 \text{ мг/л}$ Cu , то определение нужно произвести заново, анализируя большей объем воды. Для этого в делительную воронку поместить 100 мл исследуемой воды и 2 мл четыреххлористого углерода. Смесь встряхивать в течение двух минут.

Собравшуюся внизу воронки эмульсию в четыреххлористом углероде слить через нижний кран. Исследуемую воду перевести в другую специальную делительную воронку, добавить туда 5 мг 50-процентного раствора сегнетовой соли, 5 мг 25-процентного раствора аммиака, $0,5 \text{ мг}$ диэтилдитиокарбамата натрия, 1 мл четыреххлористого углерода. Встряхивать смесь в течение двух минут. После расслаивания жидкостей поместить суженную часть делительной воронки в гнездо компаратора и сравнить окраску слоя с окраской эталонов стандартной шкалы. Просмотр окрашенного слоя производить сбоку. Для расчета содержания меди показание соответствующего эталона делить на 10, если определение производилось из 100 мл исследуемой воды.

Особое внимание следует обращать на чистоту применяемых реактивов, дистиллированной воды и посуды. Реактивы должны быть химически чистыми. Сегнетова соль проверяется так: 50 мл 50-процентного раствора сегнетовой соли поместить в мерную колбу на 100 мл и долить до метки дистиллированной водой. Перелить в химический стакан и обработать небольшим количеством диэтилдитиокарбаматом натрия. Если раствор окрасится в буроватый цвет (признак содержания меди), сегнетовую соль нужно очистить встряхиванием в делительной воронке с диэтилдитиокарбаматом натрия и с четыреххлористым углеродом.

Для проверки дистиллированной воды 10 мл ее обрабатывают так же, как и исследуемую воду при определении меди (см. ход анализа при определении меди), но без добавления сегнетовой соли. Отсутствие побурения будет свидетельствовать о необходимой чистоте дистиллированной воды.

Посуда — пробирки и делительные воронки перед каждым определением тщательно моются и затем очищаются встряхиванием с небольшим количеством диэтилдитиокарбамата натрия и четыреххлористого углерода, после чего споласкиваются несколько раз дистиллированной водой.

*Определение цинка*¹³ основано на образовании окрашенного в красный цвет соединения цинка с дифенилтиокарбазоном (дитизоном). Полученную окраску сравнивают затем с окраской эталонов стандартной шкалы. Дитизон имеет зеленый цвет. Так как избыток непрореагировавшего дитизона не удаляют, то окраска образуется смешанной: красной — дитизоната цинка и зеленой — дитизона. Реакция идет при $\text{pH} = 4,7$, поэтому в исследуемый раствор добавляется ацетатный буфер, создающий необходимую концентрацию водородных ионов в растворе. Для маскировки элементов, мешающих определению цинка, в раствор прибавляется тиосульфат натрия.

Метод применим при содержании цинка от 0,05 до 1,0 мг/л. При этом содержание Fe должно быть не более 3 мг/л, Cu не более чем вдвое должно превышать количество цинка. Точность определения — 0,1 — 0,2 мг/л Zn.

Ход анализа. 1. Поместить 10 мл исследуемой воды в делительную воронку емкостью 50 мл. Добавить туда 5 мл ацетатного буферного раствора и тщательно перемешать. Затем добавить 1 мл 25-процентного раствора тиосульфата натрия и опять перемешать.

2. В полученную смесь прибавить пипеткой 4 мл рабочего раствора дитизона в четыреххлористом углероде. Энергично встряхивать в течение одной минуты. В присутствии цинка жидкость из зеленой перейдет в фиолетово-красную.

3. Слить в пробирку с притертой пробкой окрашенный слой дитизоната цинка.

4. К оставшемуся раствору в делительной воронке вновь прилить 2 мл раствора дитизона в четыреххлористом углероде и энергично встряхивать в течение одной минуты. Окрашенную жидкость слить в ту же пробирку с притертой пробкой. Если концентрация цинка в исследуемой воде не превышает 0,5 мг/л, весь цинк из анализируемой пробы переходит в дитизанат при первом встряхивании, и цвет второй порции останется зеленым. Если цвет раствора дитизона после второго экстрагирования изменится, следует повторить определение заново, взяв на анализ 5 мл исследуемой воды и разбавив ее 5 мл дистиллированной воды.

5. Из пробирки, куда помещены экстракции дитизоната цинка, в специальную пробирку для колориметрирования отобрать пипеткой 5 мл окрашенной жидкости и сравнить ее окраску с окраской эталонов стандартной шкалы. Применяется или

¹³ Полевая лаборатория ЛГ-1 типа ВСЕГИНГЕО, 1955.

имитирующая цветная шкала, или стандартная шкала жидких эталонов. Расчет производится по формуле

$$x = \frac{a \cdot 1000}{V} \text{ мг/л,}$$

где a — количество цинка (в мг), содержащееся в пробирке стандартной шкалы или показанное на эталоне имитационной шкалы, совпавшем по окраске с исследуемым раствором; V — объем исследуемой воды в миллилитрах.

Разбавленные растворы цинка неустойчивы, поэтому стандартную шкалу жидких эталонов нужно готовить перед употреблением. Приготавливается эта шкала следующим образом: в 7 мерных колб емкостью 100 мг помещают стандартный раствор цинка, содержащий 0,01 мг/л Zn, и доводят дистиллированной водой до метки. Количество стандартного раствора и его концентрация указаны в табл. 10.

Таблица 10

Количество стандартного раствора Zn (в мл) . . .	0,0	0,5	1	2	3	4	5
Концентрация Zn (в мг/л)	0,0	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5

Вследствие весьма большой чувствительности дитизона особое внимание нужно обращать на чистоту посуды, реактивов и дистиллированной воды. Посуда очищается дитизоном — в нее помещают небольшое количество 0,01-процентного раствора дитизона, встряхивают в течение 1—2 минут. Операцию повторяют до тех пор, пока цвет дитизона не перестанет изменяться. После этого посуду промывают четыреххлористым углеродом и дистиллированной водой.

Очистка тиосульфата, буферного раствора, дистиллированной воды производится путем встряхивания их в делительной воронке с 0,01-процентным раствором дитизона до тех пор, пока дитизон не перестанет изменять свой цвет.

*Определение молибдена*¹⁴ основано на реакции образования окрашенного в красный цвет комплекса пентавалентного молибдена с роданидом. В водах молибден обычно присутствует в виде шестивалентного. Восстановление Mo^{+6} до Mo^{+5} ведется при помощи SnCl_2 в присутствии трехвалентного железа, в смеси серной и соляной кислот. Добавление трехвалентного железа производится потому, что в присутствии Fe^{+++} часть SnCl_2 затрачивается на его восстановление, т. е. Sn^{++} как восстановитель несколько теряет свою силу, что оказывается благоприятным для превращения Mo^{+6} в Mo^{+5} . Смесь соляной и серной кис-

¹⁴ Полевая лаборатория ЛГ-1 типа ВСЕГИНГЕО, 1955.

лот используется потому, что восстановление железа хлоридом олова лучше происходит в солянокислой среде, а сернокислая среда благоприятствует образованию наиболее устойчивой окраски роданида молибдена.

Окрашенный комплекс пятивалентного молибдена с роданидом извлекается несмешивающимся с водой бутилацетатом и сравнивается со стандартной имитирующей шкалой или со стандартной шкалой жидких эталонов.

Чувствительность метода дает возможность определять Мо при содержании его в природных водах от 0,0005 мг/л и более.

При содержании молибдена в природной воде от 0,005 до 0,03 мг/л определение производят из 100 мл исследуемой воды. При больших содержаниях Мо берут соответственно меньший объем воды, добавляя до объема 100 мл дистиллированной воды.

При очень малых содержаниях Мо в природной воде (меньше 0,005 мг/л) необходимо проводить предварительное концентрирование его методом соосаждения с MnO_2 в слабокислой среде.

Определению Мо мешают примеси органических веществ, которые устраняют окислением их марганцевокислым калием, с последующим восстановлением марганца до двухвалентной формы щавелевой кислотой. Zn , Cu , Pb , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , определению не мешают.

Ход анализа (при содержании Мо выше 0,005 мг/л).¹⁵
1. Поместить 100 мл исследуемой воды в химический стакан. Прибавить туда 7—8 мл H_2SO_4 (1:1) и 2—3 капли 3-процентного раствора $KMnO_4$.

2. Кипятить полученную смесь в течение 3—5 минут для окисления органических соединений. Если раствор приобретет бурый цвет или обесцветится, прибавить еще $KMnO_4$ с тем, чтобы окисление было полным.

3. По окончании нагревания к горячему раствору, перемешивая его, добавить по каплям 0,2 н. раствор $H_2C_2O_4$ до начала обесцвечивания. Если раствор обесцветился полностью, то необходимо добавить еще $KMnO_4$ до бледно-розовой окраски.

4. Охладить исследуемый раствор, перелить его в колбу для колориметрирования, прибавить туда: 1—2 мл HCl (1:1), 1 каплю 0,5-процентного раствора $FeCl_3$, 2,5 мл 25-процентного раствора NH_4CNS , 2 мл 20-процентного раствора $SnCl_2$, причем после прибавления каждого реактива содержимое колбы тщательно перемешивать. Так как при добавлении NH_4CNS появится красное окрашивание роданистого железа, не сразу исчезающее после введения $SnCl_2$, необходимо раствор оставить стоять на несколько минут до исчезновения окраски.

¹⁵ Ход анализа при определении более низких количеств Мо в данном пособии не рассматривается.

5. К бесцветному раствору прибавить точно 2 мл бутилацетата (при помощи пипетки). Содержимое колбы встряхивать в течение одной минуты.

6. Сравнить окрасившийся молибденово-роданистым комплексом бутилацетат, собравшийся в верхней части колбы, в ее горле, со стандартной имитирующей шкалой, поместив горло колбы в одно из гнезд движка шкалы.

Расчет производится по формуле

$$x = \frac{a \cdot 1000}{V} \text{ мг/л,}$$

где a — количество Мо в миллиграммах, показанное на эталонной имитирующей шкалы, совпавшем по окраске с исследуемым раствором; V — объем исследуемой воды в миллилитрах.

Определение свинца производится нефелометрическим методом и основано на образовании окрашенной в бурый цвет взвеси сульфида свинца. Реакцию получения сульфида свинца проводят в щелочной среде с применением сульфида натрия в водно-глицериновом растворе для стабилизации получаемой взвеси Pb. Для повышения чувствительности определения свинца, имеющийся в исследуемой воде, предварительно извлекают из большого объема воды, соосаждая его с карбонатом кальция. Cu, Zn и Fe, мешающие определению свинца, удерживают в растворе в виде комплексных соединений, добавляя в исследуемую воду аммиак и сегнетовую соль. Описываемый метод применим при содержании свинца от 0,03 до 0,5 мг/л. Точность определения — 0,03 мг/л.

Ход анализа. 1. Поместить 800—900 мл исследуемой воды в литровую бутылку. Добавить: 3 мл 50-процентного раствора сегнетовой соли, 3 г сухого NH_4Cl , 20 мл 25-процентного NH_4OH , 5 мл 5-процентного Na_2CO_3 и 5 мл 5-процентного CaCl_2 . Полученную смесь тщательно перемешать и оставить стоять на ночь.

2. На другой день раствор слить сифоном возможно полнее, не взмучивая осадок. Небольшое количество оставшегося над осадком раствора отфильтровать через маленький фильтр (диаметром 5—7 см). Воронку с фильтром поместить в горлышко бутылки, в которой производилось осаждение.

3. Растворить осадок на фильтре (не снимая воронку с горлышка бутылки) небольшим количеством HNO_3 (1:5), промыть 2—3 раза осадок на фильтре дистиллированной водой, собирая промывные воды в ту же бутылку. (Всего на растворение осадка на фильтре и осадка, прилипшего к стенкам бутылки, должно пойти не более 5—7 мл разбавленной HNO_3 .)

4. Перевести полученный в бутылке раствор в цилиндр Генера, сполоснув бутылку несколько раз дистиллированной водой, переливая промывные воды в тот же цилиндр. Объем

раствора в цилиндре довести дистиллированной водой примерно до 50 мл.

5. Нейтрализовать раствор в цилиндре Генера по лакмусовой бумажке 25-процентным NaOH, добавить 5 мл сегнетовой соли, 5 мл 25-процентного NaOH. Тщательно перемешать специальной мешалкой и довести дистиллированной водой до метки 100 мл.

6. В другой цилиндр Генера налить 50 мл дистиллированной воды, 0,5 мл стандартного раствора свинца, 5 мл сегнетовой соли, 5 мл 25-процентного NaOH и, доведя смесь до метки в 100 мл, перемешать все специальной мешалкой.

7. Ввести в оба цилиндра по 0,2 мл водно-глицеринового раствора Na_2S , перемешать мешалкой и через 2 минуты производить определение. С этой целью, смотря сверху на смеси в обоих цилиндрах, сравнить интенсивность полученной буровой окраски. Из цилиндра с более интенсивной окраской сливать жидкость через нижний кран до тех пор, пока окраска в обоих цилиндрах не сравняется. Замерить высоту столбов жидкости в обоих цилиндрах.

Расчет производится по формуле

$$x = \frac{V_{\text{ст}} \cdot 0,1 \cdot h_{\text{ст}}}{h_{\text{исп}} \cdot V_{\text{исп}}} \cdot 1000 \text{ мг/л},$$

где x — содержание Pb в миллиграммах на литр; $V_{\text{ст}}$ — объем в миллилитрах стандартного раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; $h_{\text{ст}}$ — высота столба стандартного раствора; $h_{\text{исп}}$ — высота столба исследуемой воды; $V_{\text{исп}}$ — объем исследуемой воды в миллилитрах.

Если высота столба жидкости в одном из цилиндров втрое или больше превышает высоту другого столба, определение нужно повторить, изменив количество стандартного раствора азотнокислого свинца.

Определение SiO_2 . При содержании кремнекислоты в воде в количестве от 1 до 50 мг/л удовлетворительные результаты дает колориметрический метод ее определения. Метод основан на том, что при действии молибденовой кислоты на раствор кремневой кислоты образуется кремнемолибденовая кислота — $\text{H}_4[\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$, водные растворы которой окрашены в желтый цвет. Полученная окраска сравнивается с раствором K_2CrO_4 , который окрашен в желтый цвет, соответствующий окраске кремнемолибденовой кислоты.

Определению мешают фосфорная кислота и большие (свыше 20 мг/л) содержания железа. На фосфорную кислоту необходимо вводить поправку путем вычитания из найденной цифры SiO_2 0,5 мг на каждый миллиграмм P_2O_5 .

В водах окрашенных колориметрическое определение SiO_2 производить не рекомендуется.

Ход анализа. 1. В мерную колбу на 100 мл поместить 50 мл исследуемой воды, прибавить туда 5 мл 20-процентного

раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, 5 мл 10-процентной HCl и довести полученную смесь дистиллированной водой до метки. Тщательно перемешать и оставить на 10 минут. Затем перелить в сосуд колориметра.

2. В другую мерную колбу на 100 мл поместить 10 мл стандартного раствора K_2CrO_4 , довести его до метки дистиллированной водой, перемешать и перелить в другой сосуд колориметра.

3. Уравновесить окраски (наблюдая их сверху) полученных прозрачных желтых растворов, сливая жидкость через край или пипеткой из того сосуда, где окраска ярче. Когда окраски в обоих сосудах сравниваются, произвести, пользуясь линейкой или миллиметровой бумагой, отсчеты высоты столбов стандартного и исследуемого раствора.

Расчет производится по формуле

$$C_{\text{исп}} = \frac{C_{\text{ст}} \cdot V_{\text{ст}} \cdot h_{\text{ст}}}{V_{\text{исп}} \cdot h_{\text{исп}}},$$

где $C_{\text{исп}}$ количество SiO_2 в граммах на один миллилитр воды; $C_{\text{ст}}$ — концентрация стандартного раствора в граммах на один миллилитр; $h_{\text{ст}}$ — высота столба жидкости стандартного раствора; $V_{\text{ст}}$ — объем стандартного раствора; $h_{\text{исп}}$ — высота столба жидкости исследуемого раствора.

Умножая $C_{\text{исп}}$ на 1000, найдем содержание SiO_2 (в г) в одном литре исследуемой воды.

АНАЛИЗ ВОДНЫХ И СОЛЯНОКИСЛЫХ ВЫТЯЖЕК

Анализ водных вытяжек. В водных вытяжках обычно определяются следующие компоненты: pH, сухой остаток, $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, Ca^{++} , Mg^{++} , Cl^- , SO_4^{--} , HCO_3^- и CO_3^{--} . Иногда находят содержание азотистых соединений (NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+), иногда J^- , Br^- и пр. Анализ водных вытяжек осуществляется теми же методами, что и анализ природных вод. Следует учитывать, что некоторые определения имеют свои специфические особенности.

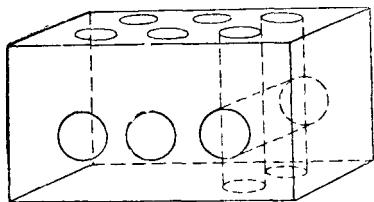


Рис. 28. Компаратор.

Величина pH определяется колориметрически. Для прозрачных водных вытяжек используется методика, описанная в разделе «Полный химический анализ вод». Для мутных и опалесцирующих вытяжек применяются компараторы (рис. 28). Компараторы дают возможность компенсировать мутность исследуемой вытяжки и осуществлять сравнение окрасок буферных смесей и исследуемой пробы. Пробирки для сравнения окрасок

вставляются в гнезда компаратора. В первый ряд вертикальных отверстий в середину вставляют пробирку с дистиллированной водой, а по краям — пробирки с исследуемой водой, но без индикатора. Во второй ряд вертикальных отверстий в середину вставляют пробирку с исследуемой водой с добавленным в нее индикатором, а по краям — 2 пробирки шкалы, наиболее близкие по тону окраски к исследуемой пробе. Рассматривая тона окрасок через горизонтальные отверстия, определяют величину рН.

Определение щелочных металлов в водных вытяжках обычно аналитически не выполняется, так как относится к числу трудоемких операций и не оправдывается требованиями точности анализа вытяжек. Щелочи суммарно находят расчетным путем по способу, который изложен в разделе «Методика пересчета данных химического анализа воды». Если ставится задача раздельного определения натрия и калия, то из прозрачного раствора вытяжки калий может быть найден весовым способом так, как это описано в разделе «Полный химический анализ вод».

Сухой остаток водных вытяжек из образцов слабозасоленных пород определяется простым выпариванием по способу, изложенному в разделе «Полный химический анализ вод». Вытяжка для этой цели должна быть прозрачной. Если даже применяя многократное фильтрование, прозрачный раствор получить не удастся, сухой остаток определять не следует. Для образцов с большим засолением сухие остатки вытяжек находят, применяя содовые добавки (см. «Полный химический анализ вод»).

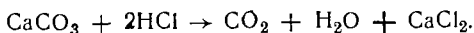
Содержание иода и брома в водных вытяжках из горных пород измеряется весьма малыми величинами. Поэтому перед определением иода и брома вытяжку следует концентрировать выпариванием. С этой целью 500—1000 мл вытяжки помещают в химический стакан, подщелачивают 2 н. раствором NaOH до ярко выраженной щелочной реакции по лакмусу и упаривают до объема 50—100 мл (подщелачивание необходимо потому, что в нейтральной и кислой среде при нагревании соединения иода летучи). В концентрированной выпариванием вытяжке определяют иод и бром, используя методики, описанные в разделе «Полный химический анализ вод».

Анализ солянокислых вытяжек. В солянокислых вытяжках обычно определяются два компонента — $\text{SO}_4^{''}$ (его затем пересчитывают на гипс) и $\text{CO}_3^{''}$ (его пересчитывают на CaCO_3).

Определение $\text{SO}_4^{''}$. Из солянокислой вытяжки $\text{SO}_4^{''}$ анализируется весовым путем по способу, описанному в разделе «Полный химический анализ вод».

Определение $\text{CO}_3^{''}$ из солянокислой вытяжки производится в специальном приборе, изображенном на рис. 29. В этом приборе определенная навеска исследуемого образца породы обра-

батывается соляной кислотой. Карбонаты, содержащиеся в образце, разлагаются кислотой с выделением CO_2 . Реакция идет по схеме



CO_2 поглощается в специальных предварительно взвешенных трубках с натронной известью (состав ее 83% $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 5% NaOH и 12% H_2O). Увеличение в весе трубок с натронной известью соответствует количеству CO_2 , выделившегося из карбонатов при их разложении.

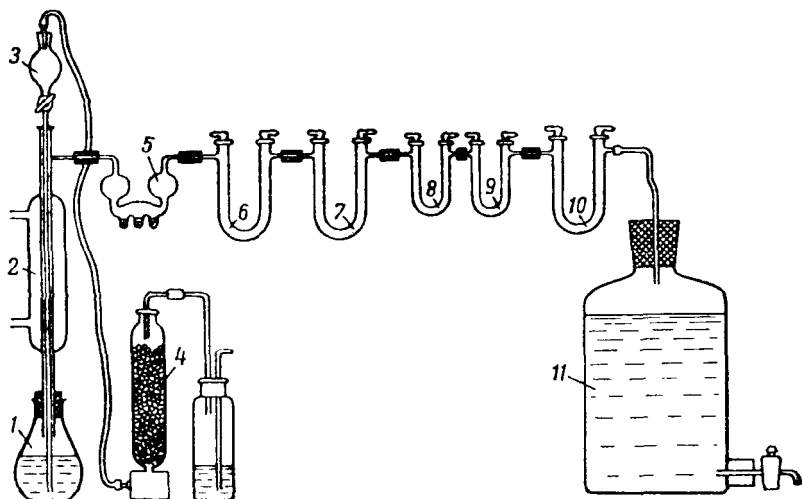


Рис. 29. Прибор для весового определения угольной кислоты:

1 — плоскодонная колба; 2 — холодильник; 3 — капельная воронка; 4 — колонка с натронной известью; 5 — калиаппарат; 6 — трубка с пемзой; 7 — трубка с CaCl_2 ; 8, 9, 10 — трубки с натронной известью; 11 — аспиратор.

Прибор для улавливания CO_2 состоит из колбы 1, в которую загружается исследуемый образец. В колбу вставляется холодильник 2 (для конденсации паров воды). Через внутреннюю трубку холодильника в колбу вставляется капельная воронка 3, служащая для введения соляной кислоты в колбу. Капельная воронка соединена с колонкой 4, наполненной натронной известью, очищающей входящий в прибор воздух от CO_2 . К внутренней трубке холодильника присоединен калиаппарат 5, наполненный серной кислотой, служащей для высушивания выделяющейся угольной кислоты. К калиаппарату присоединена U-образная трубка 6; в ней помещается пемза, пропитанная медным купоросом. Пемза поглощает H_2S , выделение которого возможно при обработке породы соляной кислотой. Трубка 7 наполнена CaCl_2 для поглощения воды. В трубках 8 и 9 находится натронная известь с CaCl_2 . Эти трубки предварительно взвешиваются. Они предназначены для улавливания CO_2 . Трубка 10 также на-

полнена натронной известью и CaCl_2 . Она охраняет трубки 8 и 9 от паров воды и CO_2 при случайном обратном токе воздуха. Трубка 10 соединена с аспиратором 11 — склянкой, заполненной водой и снабженной в нижней части тубусом с краном. Аспиратор предназначен для регулирования тока воздуха через прибор.

Перед определением CO_2 прибор со всеми трубками испытывается на герметичность. Для этого закрывают кран капельной воронки и открывают все остальные краны, в том числе и кран аспиратора. Если прибор герметичен, ток воды из крана аспиратора через некоторое время должен прекратиться. Затем отключают трубки 8, 9, взвешивают их, вновь подключают к прибору и пропускают через прибор воздух (открыв кран капельной воронки) в течение 1 часа. Если после этого суммарный вес трубок 8, 9 не изменится, трубки годны для определения.

Ход анализа. 1. Поместить в колбу прибора размельченный и просеянный через сито в 1 мм образец породы весом 10—15 г.

2. Колбу присоединить к прибору, в капельную воронку налить 20—30 мл HCl (1:2) и открыть все краны трубок и кран аспиратора.

3. Осторожно открыть кран капельной воронки и впускать кислоту в колбу с такой скоростью, чтобы из аспиратора вытекало 3—4 капли воды в секунду. Выпустив всю кислоту, отрегулировать ток воздуха через прибор с такой же скоростью (регулировать краном капельной воронки).

4. Включить холодильник, поставить колбу на нагревательный прибор и кипятить находящуюся в ней смесь в течение 30 минут.

5. Убрать нагревательный прибор, после чего просасывать воздух через всю систему в течение одного часа. Затем закрыть краны поглотительных трубок 8, 9, отключить их и взвесить.

Расчет количества CaCO_3 в процентах производится по формуле

$$x = 2,38 (a - b) \cdot \frac{100}{q},$$

где x — количество CaCO_3 в исследуемой пробе в процентах; 2,38 — коэффициент для пересчета CO_2 в CaCO_3 ; a — вес трубок 8, 9 до начала опыта; b — вес трубок 8, 9 после окончания опыта; q — вес взятой навески исследуемого образца в граммах.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

ОБРАБОТКА ДАННЫХ ГАЗОВОГО АНАЛИЗА, ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ВОД И ДАННЫХ ВЫТЯЖЕК И ВЫЖИМОК ИЗ ПОРОД

ОБРАБОТКА ДАННЫХ ГАЗОВОГО АНАЛИЗА

Пересчет газового анализа

Полный газовый анализ включает определения следующих компонентов: N_2 , O_2 , CH_4 , высших гомологов метана (C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10}), CO_2 , H_2S , Ar , He , иногда H_2 и CO . Количество компонентов выражается в объемных процентах. Данные газового анализа, полученные из лаборатории, нуждаются в определенных пересчетах. Пересчеты производятся с различными целями.

1. Необходимо исключение компонентов воздуха из состава газа, так как для глубоких вод компоненты воздуха, найденные анализом, свидетельствуют о прихвате воздуха при отборе пробы газа (растворенного или спонтанного). Исключение воздуха производится различным путем, в зависимости от того, какой газ пересчитывается — спонтанный или растворенный. Способ исключения воздуха показан ниже, на конкретном примере.

Для вод неглубокой циркуляции, характеризующихся газами воздушного происхождения, исключение компонентов воздуха при пересчете не производится.

2. При опробовании растворенных газов бутылкой Савченко в газовую фазу переходит около 80% от общего количества газа в воде. Необходим пересчет полученных данных на полное обогащение. Пересчет осуществляется по эмпирической формуле Савченко

$$v = v_1 \frac{(k \cdot q + v_2)}{q \cdot v_2},$$

где v — объем каждого компонента газа, растворенного в 1 л воды, приведенный к нормальным условиям ($T = 0$, $p = 760$ мм); v_1 — объем каждого компонента газа во взятом объеме воды, найденный анализом, приведенный к нормальным условиям; k — коэффициент растворимости газа в воде (в л) при данной температуре и данной величине минерализации воды; q — объем воды, из которого извлекался газ; v_2 — объем газовой фазы

в бутылки (разность между объемом бутылки Савченко и объемом воды в ней).

Все величины (за исключением коэффициента растворимости), входящие в формулу Савченко, находятся опытным путем в процессе отбора пробы. Затруднение представляет нахождение величины k . Коэффициенты растворимости отдельных компонентов газа определяются лабораторным способом. Наиболее полно изучены коэффициенты растворимости газов в дистиллированной воде при различных температурах. Для соленых вод и рассолов коэффициенты растворимости изучены пока очень слабо. Все имеющиеся по этому вопросу сведения использованы Н. Н. Ростовцевым и М. Р. Лозовским (1956) и изображены на графиках (рис. 30, 31, 32, 33, 34, 35). По этим графикам могут быть найдены коэффициенты растворимости N_2 , CH_4 , Ag , He , CO_2 и смеси высших гомологов метана для различных температур и минерализации воды. Определение величины k по графикам производится следующим образом: на оси абсцисс отыскивается точка, отвечающая величине минерализации воды в данной пробе. От этой точки восстанавливается перпендикуляр до пересечения с температурной линией, соответствующей температуре пробы воды. Полученная точка проектируется на ось ординат, где отложены величины коэффициентов растворимости (в мл/л). Коэффициенты растворимости кислорода, этана и сероводорода изучены только для дистиллированной воды. Они приведены в табл. 11.

Таблица 11

Температура (в °C)	Коэффициент растворимости O_2 (в мл/л)	Коэффициент растворимости C_2H_6 (в мл/л)	Коэффициент растворимости H_2S (в мл/л)
0	48,9	98,7	4670
5	42,9	80,3	3977
10	38,0	65,0	3399
15	34,2	55,0	2945
20	31,0	47,2	2582
25	28,3	41,0	2282
30	26,1	36,2	2037
35	24,4	32,3	1840
40	23,1	29,2	1670
45	22,0	26,8	1530
50	20,9	24,6	1410
60	19,1	22,0	1210
70	18,5	20,0	1040
80	18,1	18,8	917
90	17,7	18,1	0,867
100	17,7	18,0	0,844

Иногда при расчете состава растворенного газа соленых вод коэффициенты растворимости для кислорода условно берутся по графику метана (рис. 30).

3. Пересчет анализов газа необходим также для вычисления величины общей газонасыщенности воды. Газонасыщенность выражается суммарным содержанием всех компонентов газа (как растворенного, так и спонтанного), отнесенных к одному литру воды. Для растворенного газа газонасыщенность находится суммированием объемов каждого компонента газа, вычисленных по формуле Савченко. Общая газонасыщенность равна сумме газонасыщенности по растворенному и по спонтанному газу. Последняя определяется по данным замера дебитных соотношений спонтанного газа и воды.

4. Пересчет анализов газа необходим для вычисления величины общей упругости газа в пластовых условиях. Величина упругости каждого компонента газа находится по закону Генри из уравнения

$$p = \frac{v}{k},$$

где p — упругость газа, выраженная в атмосферах; v — объем каждого компонента газа, растворенного в жидкости в пластовых условиях; k — коэффициент растворимости данного газа, выраженный в миллилитрах на литр.

Величина v — объем каждого компонента газа определяется суммированием объемов этого компонента газа в растворенном и спонтанном газе. Суммирование величины упругости каждого компонента газа дает общую упругость газовой смеси. Вычисление общей упругости, как и общей газонасыщенности, возможно только в том случае, когда для данного водопункта опробуются одновременно и растворенный и спонтанный газы (если последний имеется).

Газонасыщенность и упругость являются количественными характеристиками газового состава. Они позволяют решать ряд теоретических и практических вопросов, связанных с выявлением закономерностей в распределении газовых залежей в земной коре и их промышленной эксплуатации.

5. Пересчет анализов газа необходим для определения некоторых соотношений газового состава. Обычно высчитываются:

а) $\frac{\text{He}}{\text{Ar}}$ — этот коэффициент характеризует степень раскрытости недр и позволяет ориентировочно подсчитывать возраст воды по формулам Савченко или Козлова.

б) $\frac{\text{Ar} \cdot 100}{\text{N}_2}$ — составляет в воздухе 1,18% и равен в воздухе, растворенном в воде, — 2,52%. Поскольку основная масса аргона в земной коре имеет воздушное происхождение, а азот может накапливаться и биогенным путем, по величине соотношения между аргоном и азотом в данной пробе газа судят о происхождении азота.

Если в спонтанном газе $\frac{\text{Ar} \cdot 100}{\text{N}_2} < 1,18$, а в растворенном

газе $\frac{Ar \cdot 100}{N_2} < 2,52$, то в пробе имеется биогенный азот, количество которого определяется из соотношения (для спонтанного газа)

$$\frac{1,18 - 100\%}{a - x},$$

где a — коэффициент $\frac{Ar \cdot 100}{N_2}$ в данной пробе газа; x — процентное содержание воздушного азота в данной пробе газа; $100 - x$ = количеству процентов биогенного азота в газе.

Пересчеты газовых анализов производятся различными исследователями по-разному. Большой опыт по пересчетам накоплен во ВСЕГЕИ. В работах Б. М. Трошихина, Н. Н. Ростовцева, В. Г. Пановой (1956) излагаются основы применяющихся во ВСЕГЕИ методов. Природные газы в соответствии с особенностями пересчетов подразделяются В. Г. Пановой на следующие группы: 1) спонтанные газы, выделяющиеся из источников и буровых скважин; 2) газы, растворенные в подземных водах, циркулирующих неглубоко от земной поверхности и содержащих в растворе воздух; 3) газы, растворенные в подземных водах, циркулирующих на значительной глубине от земной поверхности и не соприкасающихся с воздухом.

Порядок пересчета анализов для всех трех групп газов разберем на конкретных примерах.

Спонтанные газы. Состав газа в объемных процентах следующий:

CO ₂	1,8%
O ₂	3,2
CH ₄	70
Тяжелые углеводороды	6,1
N ₂ + редкие	18,9
<hr/>	
Итого	100%
В том числе Ar	0,211%
He	0,120

1. Исключение воздуха из состава газа. На прихват воздуха при отборе пробы указывает кислород, который не характерен для углеводородных газов, формирующихся обычно в глубоких участках земной коры. Следовательно, в приведенном примере кислород, а вместе с ним и другие воздушные газы прихвачены при отборе пробы.

Известно, что воздух имеет следующий состав:

N ₂	78,08%
O ₂	20,95
Ar	0,93

Остальные газы в воздухе присутствуют в столь ничтожном количестве, что практически их можно не учитывать. На каждый процент кислорода в воздухе приходится

$$N_2 = \frac{78}{21} = 3,71\%,$$

$$Ar = \frac{0,93}{21} = 0,044\%.$$

Следовательно, на 3,2% O₂ в нашей пробе придется:

$$\begin{array}{l} 3,71 \times 3,2 = 11,87 \text{ } N_2 \text{ воздушного происхождения} \\ 0,044 \times 3,2 = 0,14 \text{ } Ar \qquad \qquad \qquad \gg \qquad \qquad \qquad \gg \end{array}$$

Вычтем воздушные N₂ и Ar из состава газа

$$\begin{array}{l} 18,9 - 11,87 = 7,03\% \text{ } N_2 \\ 0,211 - 0,14 = 0,07\% \text{ } Ar. \end{array}$$

За вычетом воздушных газов состав газа будет

CO ₂	1,80%
CH ₄	70,0
Тяжелые углеводороды	6,1
N ₂ + редкие	7,03
<hr/>	
Итого	84,93%
В том числе Ar	0,071%
He	0,120

2. Пересчет процентного состава газа после исключения воздуха. Принимаем 84,93 за 100% и находим, какой процент от этого числа составляет содержание каждого компонента газа:

$$\begin{array}{l} CO_2 \frac{1,8 \times 100}{84,93} = 2,2\% \\ CH_4 \frac{70 \times 100}{84,93} = 82,7 \\ Тяжелые углеводороды \frac{6,1 \times 100}{84,93} = 7,2 \\ N_2 + редкие \frac{6,87 \times 100}{84,93} = 7,9 \\ \hline \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad 100\% \\ В том числе Ar \frac{0,071 \times 100}{84,93} = 0,083 \\ He \frac{0,120 \times 100}{84,93} = 0,14 \end{array}$$

3. Определение характерных соотношений:

$$а) \frac{Ar \cdot 100}{N_2} = \frac{0,083 \cdot 100}{7,9} = 1,05.$$

Поскольку отношение аргона к азоту меньше 1,18%, в пробе газа есть биогенный азот. Количество его найдем следующим образом:

$$1,18 - 100\%$$

$$1,05 - x,$$

$$\text{откуда } x = \frac{1,05 \cdot 100}{1,18} = 88\%,$$

где x — содержание воздушного азота в пробе.

Биогенный N_2 присутствует в количестве 12%.

$$б) \frac{He}{Ar} = \frac{0,14}{0,083} = 1,7.$$

Отношение гелия к аргону в данном примере свидетельствует о глубокой циркуляции вод и газа.

Растворенные газы (глубоких водоносных горизонтов). Состав газа 1-й фракции в объемных процентах следующий:

CO_2	0,60%	Минерализация воды	41 г/кг
N_2 + редкие . . .	91,9	Температура воды	45°C
O_2	0,7	Объем газа	120 мл
CH_4	6,8	Объем бутылки Савченко . . .	11 л
<hr/>		Объем воды (q)	8,8 "
Итого	1000%	Объем газовой фазы (v_2) . . .	2,2 "
В том числе Ar	0,4580%		
He	0,037		

1. Определение каждого компонента газа (в мл). Для последнего расчета по формуле Савченко необходимо найти объем каждого компонента газа. Его легко вычислить зная, что общий объем растворенного газа составлял в нашем примере 120 мл. Принимая 120 мл за 100%, определяем объемы каждого компонента:

$$CO_2 \dots\dots\dots \frac{120 \times 0,60}{100} = 0,72 \text{ мл}$$

$$N_2 + \text{редкие} \dots\dots\dots \frac{120 \times 91,9}{100} = 110,3 \text{ ,}$$

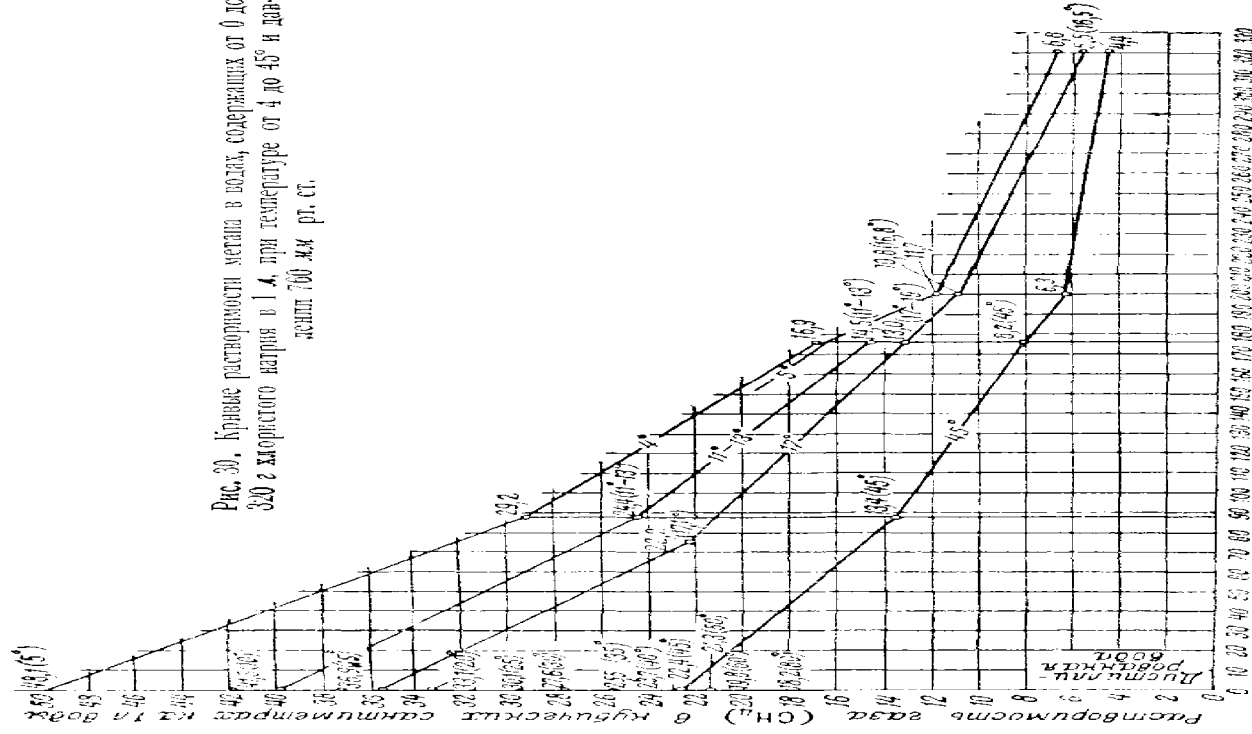
$$O_2 \dots\dots\dots \frac{120 \times 0,7}{100} = 0,84 \text{ ,}$$

$$CH_4 \dots\dots\dots \frac{120 \times 6,8}{100} = 8,14 \text{ ,}$$

$$\text{Итого} \dots\dots\dots 120 \text{ мл}$$

$$\text{В том числе Ar} \dots\dots\dots \frac{120 \times 0,458}{100} = 0,55 \text{ мл}$$

$$\text{He} \dots\dots\dots \frac{120 \times 0,037}{100} = 0,044 \text{ ,}$$



Содержание NaCl в граммах на один литр воды

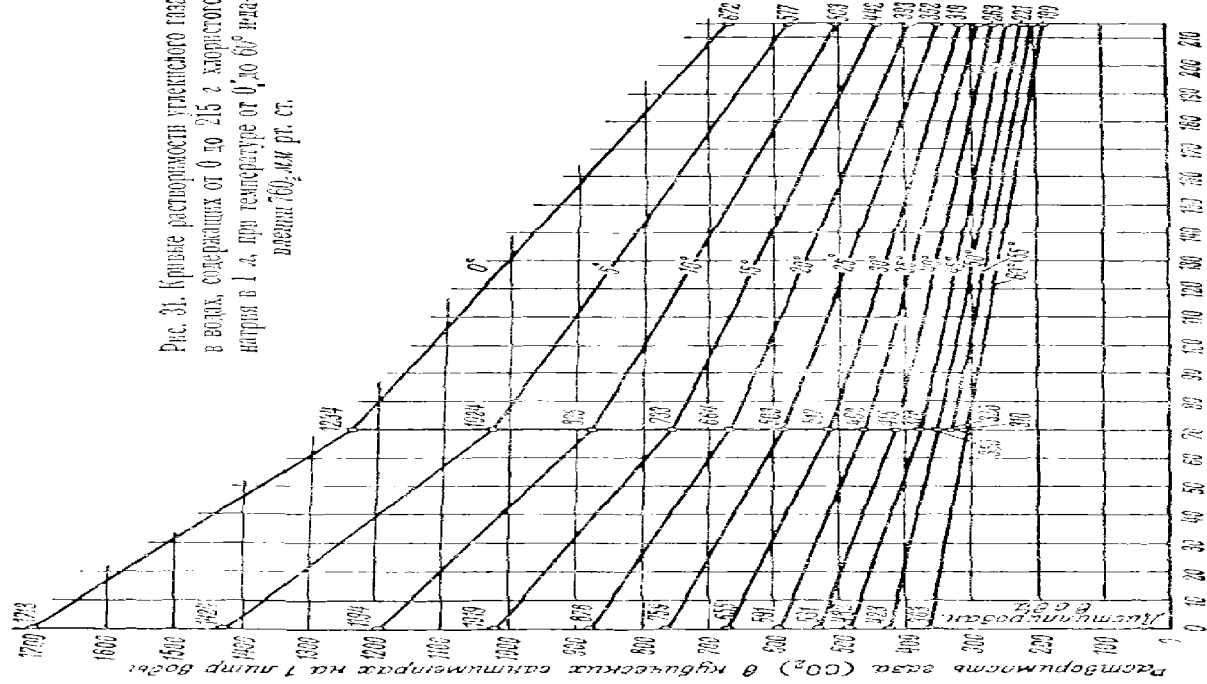


Рис. 31. Кривые растворимости углекислого газа в водах, содержащих от 0 до 215 г хлористого натрия в 1 л, при температуре от 0 до 35° абсолютной температуры.

Растворимость NaCl в растворах на основе чистой воды.

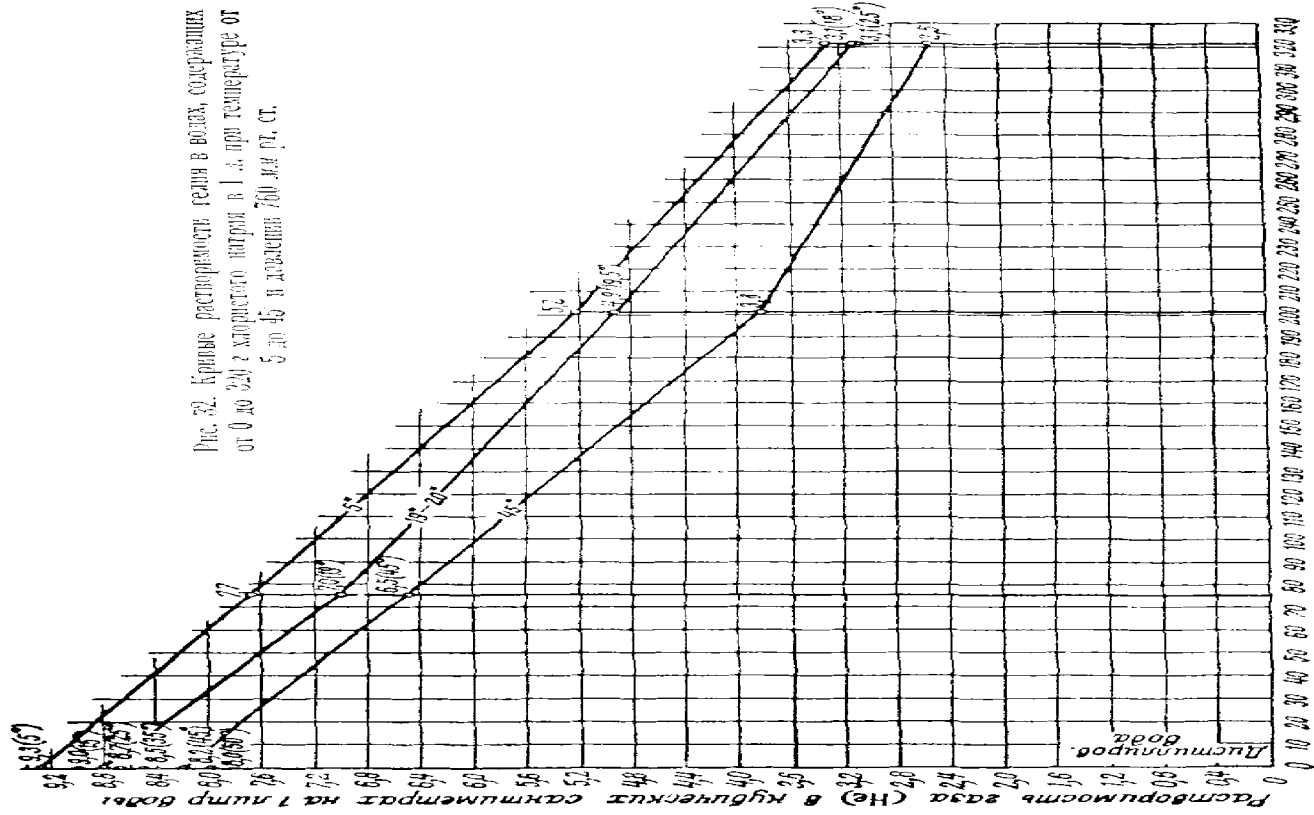


Рис. 32. Кривые растворимости гелия в водах, содержащих от 0 до 350 г хлористого натрия в 1 л. при температуре от 5 до 45 и давлении 760 мм рт. ст.

Содержание NaCl в граммах на один литр воды.

2. Определение коэффициентов растворимости. На графиках (рис. 30, 31, 32, 34, 35) находим величины коэффициентов растворимости для CO_2 , N_2 , CH_4 , Ar и He , учитывая, что минерализация воды равна 41 г/кг, а температура — 45°C . Эти коэффициенты следующие:

CO_2	423	мл/л
N_2	10	"
CH_4	18,5	"
Ar	17,5	"
He	7,3	"

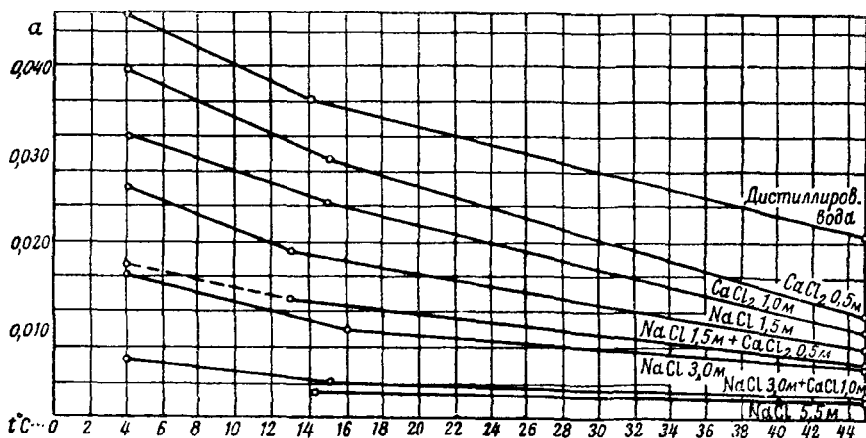


Рис. 33. Кривые растворимости пропан-бутановой смеси в водах различной минерализации при температуре от 0 до 45° и давлении 760 мм рт. ст.

Для кислорода коэффициент растворимости берем из табл. 11. Он составляет — 22,0 мл/л.

3. Определение полного содержания каждого компонента газа в миллилитрах на один литр воды.

Определение производим по формуле Савченко

$$\text{CO}_2 \dots \frac{0,72 (0,423 \times 8,8 + 2,2)}{8,8 \times 2,2} = 0,22 \text{ мл}$$

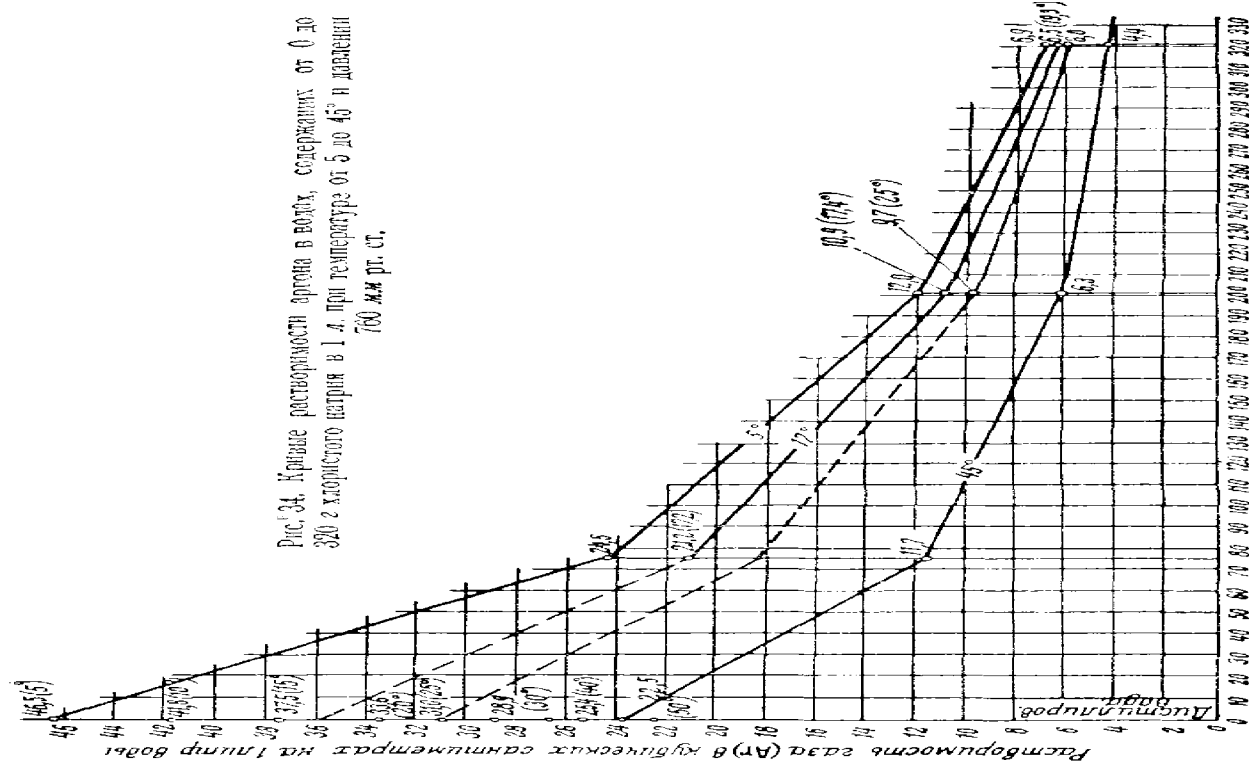
$$\text{N}_2 \dots \frac{110,3 (0,01 \times 8,8 + 2,2)}{8,8 \times 2,2} = 13,1 \text{ ,}$$

$$\text{CH}_4 \dots \frac{8,14 (0,0185 \times 8,8 + 2,2)}{8,8 \times 2,2} = 0,99 \text{ ,}$$

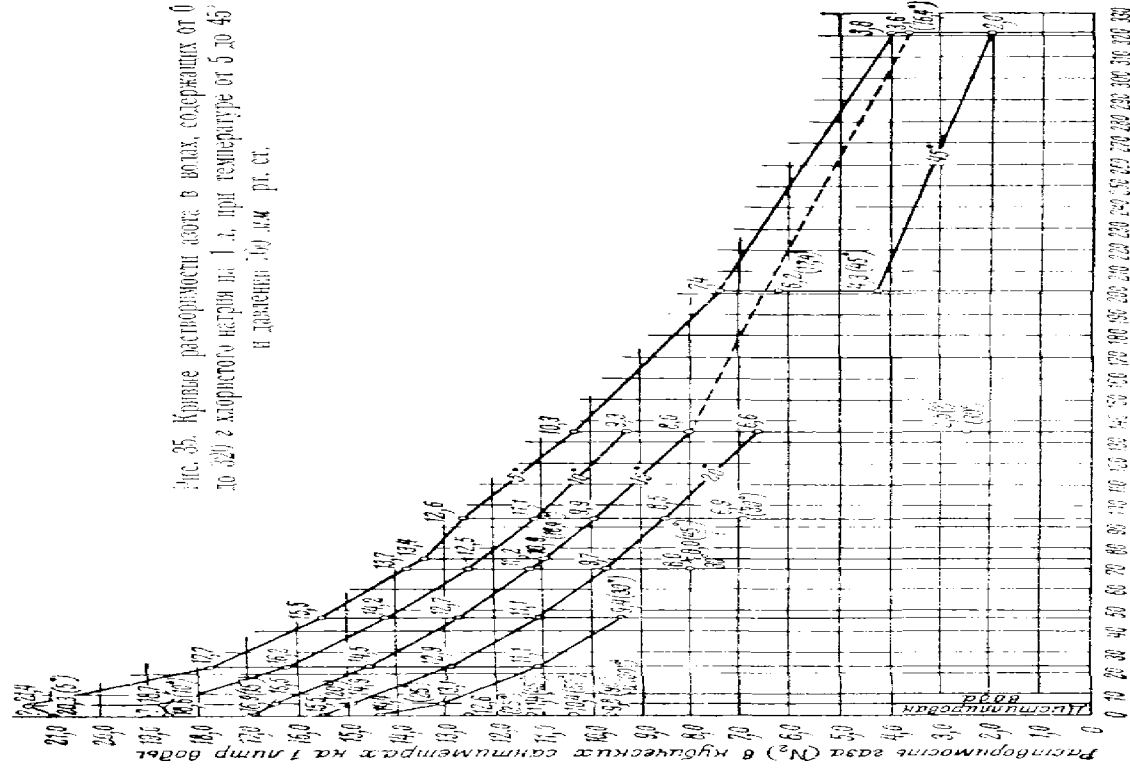
$$\text{O}_2 \dots \frac{0,84 (0,022 \times 8,8 + 2,2)}{8,8 \times 2,2} = 0,1 \text{ ,}$$

$$\text{Ar} \dots \frac{0,55 (0,0175 \times 8,8 + 2,2)}{8,8 \times 2,2} = 0,067 \text{ ,}$$

$$\text{He} \dots \frac{0,044 (0,0073 \times 8,8 + 2,2)}{8,8 \times 2,2} = 0,0051 \text{ ,}$$



Содержание NaCl в граммах на один литр воды



Содержание NaCl в граммах на один литр воды

4. Исключение воздуха из состава газа. Производится иначе, чем для спонтанных газов, так как прихваченный воздух содержится в воде в соответствии с коэффициентами растворимости каждого компонента воздуха и их упругостями в атмосфере. По закону Генри известно, что количество растворенного газа равно коэффициенту его растворимости при данной температуре и минерализации воды, умноженному на величину упругости, т. е. $v = kp$. Упругость каждого компонента воздуха в атмосфере равна

$$\begin{array}{ll} \text{N}_2 + \text{редкие} & . - 0,78 \text{ ат.м} \\ \text{O}_2 & - 0,21 \text{ " } \\ \text{Ar} & - 0,0093 \text{ " } \end{array}$$

Следовательно, в данной воде (при $T = 45^\circ$ и минерализации 41 г/кг) могут раствориться:

$$\begin{array}{llll} \text{N}_2 + \text{редкие} & . . . 10 & \times 0,78 & = 7,8 \text{ мл} \\ \text{O}_2 & 22 & \times 0,21 & = 4,62 \text{ " } \\ \text{Ar} & 17,5 & \times 0,0093 & = 0,16 \text{ " } \end{array}$$

На 1 мл O_2 , растворенного в воде, приходится

$$\begin{array}{ll} \text{N}_2 & \frac{7,8}{4,62} = 1,7 \text{ мл} \\ \text{Ar} & \frac{0,16}{4,62} = 0,034 \text{ " } \end{array}$$

Кислорода в данном газе было найдено 0,1 мл. С ним связано

$$\begin{array}{ll} \text{N}_2 & 1,7 \times 0,1 = 0,17 \text{ мл} \\ \text{Ar} & 0,034 \times 0,1 + 0,0034 \text{ " } \end{array}$$

Вычтем количества отдельных компонентов воздуха из общего состава газа.

$$\begin{array}{llll} \text{N}_2 & 13,1 & - 0,17 & = 12,93 \text{ мл} \\ \text{Ar} & 0,067 & - 0,0034 & = 0,064 \text{ " } \\ \text{O}_2 & 0,1 & - 0,1 & = 0,0 \text{ " } \end{array}$$

5. Определение газонасыщенности воды по растворенному газу. Газонасыщенность равна сумме объемов каждого компонента газа в одном литре воды

$$0,22 + 12,93 + 0,99 = 14,14 \text{ мл.}$$

6. Определение упругости растворенного газа. Упругость находится делением объема каждого компонента газа на коэффициент его растворимости, так как по закону Генри $p = \frac{v}{k}$.

$$\text{CO}_2 \dots \dots \frac{0,22}{423} = 0,0005 \text{ атм}$$

$$\text{N}_2 \dots \dots \frac{13,1}{10} = 1,31 \quad .$$

$$\text{CH}_4 \dots \dots \frac{0,99}{18,5} = 0,05 \quad .$$

$$\text{Общая упругость} \dots \dots 1,3605 \text{ атм}$$

$$\text{В том числе Ar} \dots \dots \frac{0,064}{17,5} = 0,003 \quad .$$

$$\text{He} \dots \dots \frac{0,0051}{7,3} = 0,0007 \quad .$$

7. Определение процентного состава газа после исключения воздуха. Зная, что общее содержание газа в рассматриваемой пробе составляет 14,14 мл, найдем процент каждого компонента газа в этом объеме.

$$\text{CO}_2 \dots \dots \dots \frac{0,22}{14,14} \times 100 = 1,50\%$$

$$\text{N}_2 + \text{редкие} \dots \dots \frac{12,93 \times 100}{14,14} = 91,7$$

$$\text{CH}_4 \dots \dots \dots \frac{0,99 \times 100}{14,14} = 6,8$$

$$\text{Итого} \dots \dots \dots 100\%$$

$$\text{В том числе Ar} \dots \dots \dots \frac{0,064 \times 100}{14,14} = 0,47\%$$

$$\text{He} \dots \dots \dots \frac{0,0051 \times 100}{14,14} = 0,03$$

8. Определение характерных коэффициентов

$$\text{а) } \frac{\text{Ar} \cdot 100}{\text{N}_2} = \frac{0,47 \cdot 100}{91,7} = 0,51.$$

Поскольку отношение аргона к азоту меньше 2,52, в пробе газа есть биогенный азот. Количество его найдем следующим образом:

$$2,52 - 100\%$$

$$0,51 - x$$

$$\text{откуда } x = \frac{0,51 \cdot 100}{2,52} = 20\%,$$

где x — содержание воздушного азота в пробе. Биогенный N_2 присутствует в количестве 80% от общего содержания азота

$$\text{б) } \frac{\text{He}}{\text{Ar}} = \frac{0,03}{0,47} = 0,06.$$

Растворенные газы (неглубоких водоносных горизонтов). Растворенные газы неглубоких водоносных горизонтов, содержащих в своем составе воздух, пересчитываются аналогично приведенной выше схеме, только при этом не производят исключение O_2 и связанных с ним воздушных компонентов, так как присутствие кислорода возможно в газах таких водоносных горизонтов.

При отборе пластовой воды глубинными пробоотборниками (Симонова и др.) получают пробу, характеризующую газ в пластовых условиях. Большой частью весь газ на глубине растворен в жидкости (воде или нефти). Однако при извлечении пробоотборника на поверхность происходит разделение воды и газа. Благодаря резкому снижению давления при подъеме пластовый газ выделяется в свободную фазу и занимает верхнюю часть пробоотборника. Из воды, находящейся в нижней части пробоотборника, извлекается оставшийся растворенный газ при помощи вакуумной бутылки Савченко. Обе пробы — свободного газа и растворенного анализируются раздельно, пересчет их складывается из следующих операций: 1) пересчет анализа свободной фазы газа; 2) пересчет анализа растворенного газа; 3) расчет состава постового газа.

1. *Пересчет анализа свободной фазы газа.* а) Исключение воздуха из состава газа. Производится так же, как при пересчете анализов спонтанных газов. б) Определение состава газа в объемных процентах после исключения воздуха. Производится так же, как при пересчете анализов спонтанных газов. в) Определение объема каждого компонента газа (в $см^3/л$ воды). Для этого пересчета необходимо знать: объем свободной фазы пластового газа (замеряется в лаборатории), процентный состав газа после исключения воздуха и количество воды, отобранное пробоотборником. Например: объем свободной фазы пластового газа — $480 см^3$, сумма компонентов газа после исключения воздуха — $98,5\%$ от первоначального состава газа, объем воды, отобранный из пробоотборника, — $2,6 л$.

Найдем объем свободной фазы пластового газа после исключения воздуха

$$\frac{480 \times 98,5}{100} = 472 см^3.$$

Объем свободной фазы пластового газа на каждый литр воды составит

$$\frac{472}{2,6} = 181,5 см^3/л.$$

Объем каждого компонента газа на литр воды рассчитывается в соответствии с процентным составом газа, определенном в пункте б. г) Определение коэффициентов растворимости для каждого компонента газа. Производится по кривым растворимости (рис. 30, 31, 32, 33, 34, 35) с учетом величины минерализации воды и температуры. д) Определение упругости газа. Производится так же, как при расчете величины упругости растворенного газа.

2. *Пересчет анализа растворенного газа.* а) Исключение воздуха из состава газа. б) Определение состава газа в объемных процентах после исключения воздуха. в) Определение газонасыщенности воды. г) Определение объема каждого компонента газа (в $см^3/л$). д) Определение упругости газа. По всем пунктам пересчет производится так, как это описано в примере для растворенных газов глубоких водоносных горизонтов.

3. *Расчет состава пластового газа.* Расчет сводится к суммированию данных, характеризующих свободную фазу пластового газа и растворенного газа. а) Определение общей газонасыщенности воды. Производится суммированием соответствующих объемов каждого компонента газа свободной фазы с таковыми, найденными для растворенного газа. б) Определение упругости пластового газа. Производится суммированием упругостей отдель-

ных компонентов газа свободной фазы и газа растворенного. в) Определение состава газа в объемных процентах. Исходя из содержания каждого компонента газа в $\text{см}^3/\text{л}$ и величины общей газонасыщенности воды, легко вычислить процентный состав пластового газа. С этой целью величину общей газонасыщенности принимают за 100% и в процентах от нее находят содержания каждого компонента газа. г) Определение характерных коэффициентов $\frac{A_r}{N_2} \cdot 100$ и $\frac{He}{A_r}$ производится на основании данных по составу пластового газа.

Химическая классификация природных газов

Все разнообразие природных газов по химическому составу сводится к трем основным типам: 1) углеводородные газы; 2) углекислые газы; 3) азотные газы. Каждый из этих типов встречается в природе как в чистом виде, так и в смеси с другими газами. Принадлежность газа к перечисленным трем типам определяется по преобладанию того или иного газа в смеси. Наименование типу газа дают по компоненту, присутствующему в смеси в количестве свыше 50%. Чистым типом газа называют такой, в котором преобладающий компонент содержится в количестве более 80%.

Углеводородные газы. К этому типу относятся газы, состоящие более чем на 50% из различных углеводородных соединений. Углеводородные газы возникают главным образом биохимическим путем. Они дают значительные скопления в земной коре, причем могут образовывать как самостоятельные газовые залежи, так и содержаться в растворенном состоянии в воде и нефти. Обязательным компонентом всех углеводородных газов является метан. По количеству метана углеводородные газы делятся на сухие и жирные. Сухими называются газы, углеводородная часть которых на 95% состоит из метана. В жирных газах наряду с метаном присутствуют и тяжелые углеводороды, причем количество их может достигать до 40%. Типичным примером сухого газа является болотный газ, состоящий на 100% из метана. Жирные газы характерны для нефтяных месторождений.

Углеводородные газы могут содержать в своем составе углекислый газ. Обычно в типичных углеводородных газах количество CO_2 не поднимается выше 6—7%. Однако известны углеводородные газы, содержащие до 35% CO_2 . Такие газы называют углеводородно-углекислыми. Они характерны, например, для предгорных районов кавказской складчатой области. Углекислый газ здесь сопровождает как газы нефтяных и газовых залежей, так и газы, выделяющиеся из грязевых вулканов.

Углеводородные газы могут содержать в своем составе азот. Количество его обычно составляет 10—12% и лишь в некоторых газах поднимается до 45%. Такие газы называются угле-

водородно-азотными. Они широко распространены в Волго-Уральской нефтеносной области и встречаются в Фергане.

Иногда углеводородные газы содержат H_2S , количество которого редко поднимается выше 5—6%. Повышенное содержание H_2S известно в газах нефтяных месторождений Башкирии, Ферганы и на Кавказе.

Углеводородные газы содержат гелий и в меньшей степени аргон. Средние количества гелия составляют 0,001—0,005%. Однако известны газы, содержащие до 2% гелия. Такие газы широко распространены в Америке, где они представляют промышленный интерес для добычи гелия. Количество аргона в углеводородных газах редко превышает 0,5%.

Углекислые газы. К углекислым относятся газы, состоящие более чем на 50% из CO_2 . Углекислые газы в отличие от углеводородных не образуют больших скоплений в земной коре. Они проявляются обычно в виде струй различной интенсивности и характерны для территорий молодой складчатости и вулканической деятельности. Углекислые газы, как правило, связаны с водными источниками. Широко распространены на Кавказе, известны в Крыму, на Памире, на Южном Тянь-Шане, в Восточных Саянах, на Камчатке и пр. Из-за высокой растворимости в воде углекислота находится в растворе на сравнительно небольшой глубине от поверхности (порядка 20 м). При вскрытии углекислых вод происходит снижение давления, появляется свободная газовая фаза и возникают источники, газифицирующие углекислотой, выделяющейся в спонтанном состоянии.

Наиболее частым спутником углекислых газов является азот, обычно имеющий воздушное происхождение. Азот может присутствовать в количестве до 20% и газы тогда называются углекисло-азотными. Углекисло-азотные струи известны на Кавказе и в районах угленосных бассейнов (Донбасс, Кузбасс и др.).

Сравнительно редкими являются углекисло-углеводородные газы. Они иногда встречаются в периферийных частях газоносных и нефтеносных районов (Кавказ), содержание CH_4 в них достигает до 20—25%.

Азотные газы. К азотным газам относятся такие, содержание N_2 в которых составляет более 50%. В природе наиболее широким распространением пользуются чистые азотные газы; количество N_2 в них достигает 80, а нередко и 100%. Примером чистых азотных струй могут служить газы источников Тянь-Шаня, Куляба, Южной Эмбы и др. Примесями к азотным газам являются кислород, CO_2 , реже CH_4 . Характерно для азотных струй присутствие в них в повышенном количестве инертных газов (особенно гелия и аргона).

Химическая классификация природных газов, охватывающая не только основные типы, но и все возможные случаи

встречающихся в земной коре газовых смесей, разработана Н. А. Еременко и С. П. Максимовым (1954). Эти авторы выделяют 10 классов природных газов: I. углеводородные газы; II. углеводородно-углекисло-азотные; III. углеводородно-азотные; IV. углеводородно-углекислые; V. азотные газы; VI. азотно-углеводородно-углекислые; VII. азотно-углекислые; VIII. углекислые газы; IX. углекисло-углеводородно-азотные; X. равносмешанные углеводородно-углекисло-азотные.

Для отнесения газовой смеси к тому или иному классу Н. А. Еременко и С. П. Максимов предлагают использовать треугольник Фере (рис. 36). Нанесение данных газовых анализов на этот треугольник производится следующим образом:

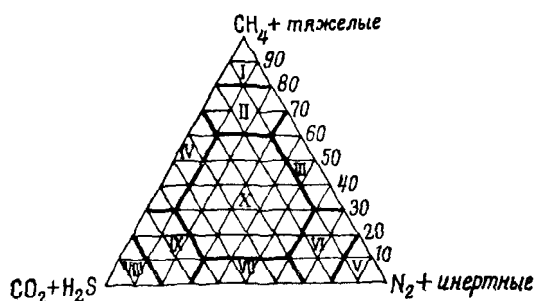


Рис. 36. График — треугольник для обработки данных газового анализа.

I — углеводородные газы; II — углеводородно-углекисло-азотные газы; III — углеводородно-азотные газы; IV — углеводородно-углекислые газы; V — азотные газы; VI — азотно-углеводородно-углекислые газы; VII — азотно-углекислые газы; VIII — углекислые газы; IX — углекисло-углеводородно-азотные газы; X — равносмешанные углеводородно-углекисло-азотные газы.

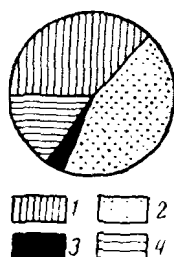


Рис. 37. Круг-диаграмма газового состава.

1 — N_2 + редкие; 2 — CO_2 ; 3 — H_2S ; 4 — CH_4 + тяжелые.

количество $CO_2 + H_2S$ откладывается по левой стороне треугольника, начиная от его вершины и вниз; $N_2 +$ инертные — по основанию треугольника, начиная от левого его угла и вправо; количество $CH_4 +$ тяжелые — по правой стороне треугольника, начиная от правого угла при основании и вверх. Точка пересечения прямых, проведенных для $CO_2 + H_2S$ параллельно нулевой их линии, для $N_2 +$ редкие параллельно нулевой их линии, для $CH_4 +$ тяжелые параллельно нулевой их линии, будет соответствовать содержанию всех трех (основных) компонентов в данной газовой смеси и даст возможность определить, к какому классу относится газовая смесь.

Пример. Определить тип и класс газовой смеси, имеющей следующий состав:

$CO_2 + H_2S$. . . 54,8%
 $CH_4 +$ тяжелые . . . 12,6
 $N_2 +$ редкие . . . 33,6

По типу газы являются углекислыми (количество CO_2 в них $> 50\%$). Относятся к X классу смешанных углекисло-азотно-метановых газов.

Для наглядного выражения данные единичных газовых анализов принято изображать в виде циклограммы (рис. 37). Каждый сектор круга отвечает процентному содержанию того или иного компонента газа, отложенному в масштабе (1% составляет 3,6 дуговых градуса). Каждый компонент газа на циклограмме показывается соответствующим условным знаком.

ОБРАБОТКА ДАННЫХ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ВОД

Пересчеты и обработка данных химического анализа вод производятся с целью: 1) выражения анализов в определенной форме; 2) систематизации анализов: а) для классификации подземных вод по их химическому составу; б) для выяснения формирования химического состава вод; в) для оценки вод в смысле возможности их промышленного использования.

Формы выражения данных анализа

В настоящее время общепринятой является ионная форма выражения данных химического анализа вод. Однако иногда гидрогеологам приходится иметь дело со старыми анализами, представленными в виде солей или окислов и ангидридов. Нужно уметь пересчитывать эти анализы в ионную форму.

Солевая форма. До конца XIX столетия химические анализы выражались почти исключительно в солевой форме, причем первоначально группировка отдельных компонентов производилась без определенной системы, по усмотрению аналитика. Так как из одного и того же числа компонентов можно составить различные солевые комбинации, естественно, что при таком произвольном пересчете анализов одна и та же проба воды выглядела по-разному.

В 1871 г. Р. Бунзен предложил «группировать в соли основания и кислоты в том порядке, в каком соли выкристаллизовываются из раствора при свободном испарении и при одной установленной для всех опытов температуре, сообразно степени растворимости находящихся в воде солей». Примерно в это же время Р. Фрезениус выдвинул принцип реактивной силы кислот и оснований и предположил, что более сильные кислоты соединяются в первую очередь с более сильными основаниями, после чего реагируют менее сильные и т. д. Оба предположения, как Бунзена, так и Фрезениуса, не могут считаться теоретически хорошо обоснованными. Кроме того, выражение анализа в солевой форме не отвечает действительному состоянию вещества в растворе. Известно, что соли даже в твердом виде состоят из ионов, а при растворении ионы становятся подвижными и как бы автономно существуют в растворе. Лишь в высокоминерали-

зованных водах часть ионов связана в молекулы или комплексы. Поэтому изображение данных анализа в виде солей имеет некоторый смысл только для рассолов. Применение солевой формы в настоящее время и ограничивается рассолами. Комбинирование ионов в соли производится по принципу Бунзена, т. е. в соответствии с растворимостью солей. В первую очередь комбинируются малорастворимые соединения, затем все более и более растворимые.

Общая схема связывания следующая:

Ca^{++} — связывается последовательно с CO_3^{--} , HCO_3' , SO_4^{--} , Cl' в зависимости от его содержания.

Mg^{++} — последовательно связывается с CO_3^{--} , HCO_3' , SO_4^{--} , Cl' , если эти ионы не были полностью затрачены на связывание Ca .

K' — всегда, как правило, связывается с Cl' .

Остатки CO_3^{--} , HCO_3' и SO_4^{--} от связывания с Ca^{++} и Mg^{++} , Cl' от Ca^{++} , Mg^{++} и K' связываются с Na^+ , Br' , J' , $\text{B}_4\text{O}_7'''$, PO_4''' , F' , HAsO_4^{--} связываются с Na^+ ; Li^+ , Sr^{++} и другие металлы связываются с Cl' .

Нередко старые анализы подземных вод из солевой формы приходится пересчитывать в ионную. Для пересчета решаются пропорции типа:

Молекулярный вес соли — Вес искомого иона
 $a - x$,

где a — количество соли в граммах на литр; x — количество искомого иона в граммах на литр. Пересчитав каждую соль на образующие ее ионы, одноименные ионы суммируют.

Окисло-ангидридная форма выражения данных химического анализа воды в настоящее время не употребляется. Этот способ был введен в практику гидрохимических расчетов еще до открытия электролитической диссоциации в водных растворах. Компоненты, содержащиеся в воде, изображались в виде окислов и ангидридов: металлы — в виде окислов Na_2O , K_2O , CaO , MgO ; металлоиды — в виде ангидридов SO_3 , CO_2 , N_2O_5 , N_2O_3 ; галлоиды в виде Cl , Br , J и т. д. Окисло-ангидридная форма подобно солевой не отвечает действительному состоянию вещества в растворе и, кроме того, не дает правильного представления о сумме растворенных в воде веществ (вес веществ преувеличивается из-за присоединения кислорода — Na_2O вместо Na , CaO вместо Ca и т. д.). При использовании старых анализов, выраженных в окисло-ангидридной форме, их следует пересчитывать в ионную.

Для пересчета решаются пропорции типа:

Молекулярный вес окисла — Вес искомого иона
 $a - x$,

где a — количество окисла (ангидрида) в граммах; x — количество искомого иона в граммах на литр.

Ионная форма. Основной формой существования большинства компонентов в растворах природных вод являются ионы. Содержание отдельных ионов в растворе выражают для пресных и соленых вод в миллиграммах (или граммах) на литр воды. В соленых водах и рассолах — в миллиграммах (или граммах) на килограмм воды. Компоненты коллоидные, недиссоциированные, приводят обычно в виде окислов. Например, железо, алюминий, кремнекислоту в виде Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 . Ионная форма выражения анализа соответствует действительному состоянию веществ в водных растворах (за исключением крепких рассолов). Кроме того, ионная форма отвечает реальной возможности аналитически определять в растворах именно ионы, а не соли или окислы и ангидриды.

После открытия электролитической диссоциации электролитов в водных растворах и теоретического обоснования, данного этому открытию в 1887 С. Аррениусом, ионная форма выражения результатов химического анализа прочно вошла в практику гидрохимических исследований. Однако только перечень содержащихся в воде ионов и их весовые количества еще не дают ясного представления о взаимосвязи отдельных ионов между собой. Известно, что ионы реагируют друг с другом в эквивалентных количествах. Поэтому для установления взаимосвязей между ионами анализы пересчитывают в эквивалентную форму. Пересчет весовой ионной формы в эквивалентную производится делением весового содержания иона на его эквивалентный вес.¹ Можно также вычислить количество иона в эквивалентах, умножив вес его, найденный анализом, на соответствующий пересчетный коэффициент. Пересчетный коэффициент представляет собой частное от деления валентности (основности) иона на его атомный (молекулярный) вес.

Эквивалентная форма выражения данных анализа дает возможность: 1) подсчитывать примерный состав солей, которые будут выпадать при выпаривании данной воды; 2) судить о правильности произведенного анализа; 3) рассчитывать количество некоторых ионов без предварительного аналитического их определения; 4) комбинировать отдельные ионы с целью химической классификации воды.

Особенно важное значение имеет пересчет в эквивалентную форму с точки зрения контроля анализа. Известно, что во всяком водном растворе количество эквивалентов катионов равняется количеству эквивалентов анионов, так как электролиты диссоциируют в водных растворах на эквивалентное число катионов и анионов. Если в выполненном анализе воды равенства не наблюдается, то, очевидно, при анализе пропущен какой-либо

¹ Пользуясь пересчетными формулами при объемно-аналитических определениях, мы сразу получаем количество иона, выраженное в эквивалентных единицах.

ион или произошла ошибка в количественном определении ионов. При хорошо выполненном анализе расхождение между суммой эквивалентов катионов и анионов не должно превышать 1%, однако 2—3% считается допустимой погрешностью.

Пользуясь данными анализа, выраженными в эквивалентной форме, можно расчетным путем находить такие, весьма трудоемкие для определения компоненты, как Na^+ и K^+ . Например, если исследуемая вода содержит:

HCO_3^- . . . 2,5 мг-экв	Ca^{++} 2,0 мг-экв
SO_4^{--} . . . 0,5 "	Mg^{++} . . . 0,8 "
Cl^- 0,1 "	$\text{Na}^+ + \text{K}^+ \dots ?$ "
<hr/>	<hr/>
$\Sigma = 3,1$ мг-экв	$\Sigma = 2,8 + X$ мг-экв

то

$$x = 3,1 - 2,8 = 0,3 \text{ мг-экв } (\text{Na}^+ + \text{K}^+).$$

Следует учесть, что вычисление $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ по разности делает невозможным контроль анализа, так как вся ошибка анализа покрывается разностью. Однако грубую ошибку все же уловить можно, так как при неверно проведенном анализе разность между суммой миллиграмм-эквивалентов кислот и миллиграмм-эквивалентов щелочно-земельных ионов ($\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$) может оказаться отрицательной.

Для суждения о химическом составе воды, помимо перечня ионов и выражения их в эквивалентной форме, необходимо получить представление о доле участия каждого из ионов в общем количестве растворенных в воде веществ. С этой целью анализы перечисляются в так называемую эквивалент-процентную форму. Эквивалент-процентное содержание иона находится следующим образом.

1. Сумма эквивалентов анионов принимается за 50% (или за 100%). Количество каждого аниона в экв-% (x) находится из пропорции

$$\Sigma \text{ анионов} - 50\%$$

$$a - x,$$

$$\text{откуда } x = \frac{a \cdot 50}{\Sigma \text{ анионов}},$$

где Σ анионов — сумма эквивалентов анионов; a — количество эквивалентов искомого аниона, найденное анализом.

2. Сумма эквивалентов катионов также принимается за 50% (или за 100%). Количество искомого катиона в экв-% (x) находится из пропорции

$$\Sigma \text{ катионов} - 50\%$$

$$b - x$$

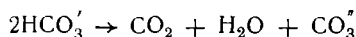
$$\text{откуда } x = \frac{b \cdot 50}{\Sigma \text{ катионов}},$$

где Σ катионов — сумма эквивалентов катионов; b — количество эквивалентов искомого катиона, найденное анализом.

Контроль результатов анализа

В правильно выполненном анализе воды, в том случае, если щелочные металлы $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ определялись аналитически, сумма найденных эквивалентов катионов должна равняться сумме найденных эквивалентов анионов. Расхождение между этими величинами, выраженное в процентах, носит название «процента ошибки анализа». Анализ считается выполненным удовлетворительно, если процент ошибки не превышает 3%.

Если щелочные металлы экспериментально не определялись, то процент ошибки анализа находится путем сравнения суммы минеральных составных частей, найденных анализом (вместе с вычисленным количеством $\text{Na}^+ + \text{K}^+$), с сухим остатком, определенным простым выпариванием воды или выпариванием с содовой добавкой. При подсчете суммы минеральных веществ необходимо брать только половину найденного количества HCO_3' , так как при высушивании сухого остатка идет реакция



В правильно выполненном анализе расхождение между суммой минеральных веществ и сухим остатком не должно превышать (по А. А. Резникову, 1954):

При сухом остатке (в г/л)	% ошибки анализа
до 0,1	10
0,1—0,5	5
0,5—1	3
1—10	2
более 10	1

Способ вычисления процента ошибки анализа покажем на конкретных примерах.

Пример 1. Найти процент ошибки по данным следующего сокращенного анализа воды ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$ определены по разности):

$\text{Na}^+ + \text{K}^+ - 0,540$ г/л	$\text{Cl}' - 0,322$ г/л	Σ минеральных веществ —
$\text{Ca}^{++} - 0,028$ "	$\text{SO}_4'' - 0,953$ "	2,026 г/л
$\text{Mg}^{++} - 0,099$ "	$\text{HCO}_3' - 0,167$ "	Сухой остаток — 2,083 г/л
<hr/> $\Sigma - 0,667$ г/л	<hr/> $\Sigma - 1,442$ г/л	

$$x = \frac{2,083 - 2,026}{2,083} \cdot 100 = 2,7\%,$$

где x — процент ошибки анализа.

Пример 2. Найти процент ошибки по данным следующего полного анализа воды ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$ найдены аналитически):

NH_4^+ — 11,7 мг-экв	Cl^- — 2504 мг-экв
K^+ — 11,5 "	SO_4^{2-} — 38,2 "
Na^+ — 2165 "	HCO_3^- — 1,57 "
Ca^{2+} — 220 "	CO_3^{2-} — нет
Mg^{2+} — 109,1 "	J^- — 0,04 "
	Br^- — 0,1 "
	HBO_2 — 7,0 "
Σ — 2517,3 мг-экв	Σ — 2551,9 мг-экв

$$x = \frac{2551,9 - 2517,3}{2551,9} \cdot 100 = 1,36\%$$

где x — процент ошибки анализа.

Химическая классификация вод

В «Истории природных вод» академик В. И. Вернадский (1932) наметил два основных направления, по которым должна развиваться химическая классификация вод: генетическое и чисто химическое. Известно, что химический состав вод определяется физико-географическими и геологическими условиями их существования. Выяснение характера воздействия различных природных условий на формирование химического состава вод отдельных групп дает возможность объединять эти группы в единый генетический тип. Как указывает В. А. Сулин (1946), «Единая генетическая классификация природных вод должна заключаться в распределении вод отдельных представителей данного семейства, различных по химическому составу, по природным обстановкам, а также в установлении химического состава вод различных семейств, существующих в данной природной обстановке».²

Большинство химических классификационных схем построено на чисто химическом принципе. Генетическая характеристика вод учитывается далеко не во всех схемах, большей частью является узкоограниченной и не охватывает все особенности формирования состава воды и весь комплекс растворенных в ней веществ. Таким образом, до настоящего времени пока еще нет достаточно простой и стройной классификации, которая бы давала возможность с необходимой полнотой увязывать особенности химического состава вод с условиями их формирования.

² Под семействами вод В. А. Сулин понимает, следуя за В. И. Вернадским, группы вод, различные по химическому составу, но объединенные единой формой их нахождения в природе (например, семейства вод рек, морей, озер и т. д.). Природной обстановкой В. И. Сулин называет определенную совокупность физико-географических и геологических условий существования вод.

В основе современных химических классификаций лежат следующие данные:

1. Химический анализ вод выражается в ионной (миллиграмм-эквивалентной или эквивалент-процентной) форме.

2. Для построения классификационных схем используются преимущественно шесть главных ионов химического состава воды: Na, Ca, Mg, Cl, SO_4 и HCO_3

3. В большинстве классификационных схем в качестве типового признака (т. е. для выделения типа воды) принимается абсолютное преобладание одного или нескольких из шести главных ионов химического состава воды.

4. Имеются классификационные схемы, в которых в качестве типового признака используются специфические компоненты, характерные, как полагают авторы этих схем, для той или иной природной обстановки формирования вод. Специфические компоненты не являются преобладающими ионами в солевом составе воды.

5. Некоторые классификационные схемы строятся по смешанному принципу — по преобладающим ионам и по соотношению между отдельными ионами.

6. Дополнительными классификационными признаками, помимо шести главных ионов, являются минерализация воды, газовый состав и бальнеологически активные растворенные минеральные компоненты.

З а р у б е ж н ы е к л а с с и ф и к а ц и и

Обзор классификационных схем начнем с двух наиболее ранних химических классификаций зарубежных авторов. Эти схемы в свое время сыграли определенную роль в нашей отечественной гидрогеологии.

Классификация Пальмера. Предложена в 1911 г. американским геологом нефтяником Пальмером. До 40-х годов она очень широко использовалась зарубежными и нашими гидрогеологами, но в настоящее время постепенно оставляется, так как имеет ряд существенных недостатков. В основу своей классификации Пальмер кладет два, по его мнению, главных свойства воды как раствора — соленость и щелочность. Соленость обусловливается присутствием в воде солей, которые не гидролизуются или гидролизуются в слабой степени. Щелочность появляется в воде в результате гидролиза солей. Для того чтобы определить, в какой мере свойствами солености и щелочности характеризуются те или иные воды, Пальмер делит анионы и катионы, присутствующие в водах, на следующие 5 групп:

1 — группа А — катионы сильных оснований Na^+ и K^+ ;

2 — группа Е — катионы слабых оснований — Ca^{++} , Mg^{++} ;

3 — группа М — катионы очень слабых оснований — Fe^{+++} , Al^{+++} ;

4 — группа S — анионы сильных кислот — SO_4'' , Cl' ;

5 — группа S_1 — анионы слабых кислот — CO_3'' , HCO_3' .

Из определения солености следует, что это свойство обусловлено присутствием солей, образованных анионами сильных кислот со всеми тремя группами оснований, так как такие соли или совсем не гидролизуются, или гидролизуются в слабой степени. Соответственно разделению оснований на три группы, очевидно, можно выделить три рода солености.

Первая соленость — сочетание сильных кислот с сильными основаниями, т. е. $\text{S} + \text{A}$.

Вторая соленость — сочетание сильных кислот со слабыми основаниями, т. е. $\text{S} + \text{E}$.

Третья соленость — сочетание сильных кислот с очень слабыми основаниями, т. е. $\text{S} + \text{M}$.

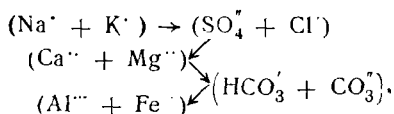
Из определения щелочности следует, что это свойство обусловлено присутствием солей, образованных анионами слабых кислот со всеми тремя группами оснований. Аналогично соленостям Пальмер различает три рода щелочности.

Первая щелочность — сочетание слабых кислот с сильными основаниями, т. е. $\text{S}_1 + \text{A}$.

Вторая щелочность — сочетание слабых кислот со слабыми основаниями, т. е. $\text{S}_1 + \text{E}$.

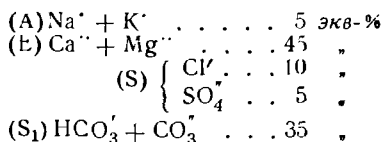
Третья щелочность — сочетание слабых кислот с очень слабыми основаниями, т. е. $\text{S}_1 + \text{M}$.

Сочетание отдельных групп ионов для выделения свойств солености и щелочности производится Пальмером на основании химического сродства, т. е. в первую очередь им комбинируются сильные кислоты с сильными основаниями и т. д. Порядок сочетания ионов по Пальмеру может быть изображен следующей схемой:



Для определения свойств солености и щелочности Пальмер пользуется анализами, выраженными в эквивалентной форме, и каждое свойство высчитывает в эквивалент-процентах.

Пример. На основании данных анализа определить свойства (или характеристики) воды по Пальмеру.



В нашем примере 5 экв-% ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$) потребуют ровно столько же сильных кислот, так как проценты выражены в

эквивалентных единицах. В результате такого сочетания образуются 10 экв-%¹ первой солености. При этом сильные основания ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$) окажутся полностью истощенными, тогда как сильные кислоты в количестве 10 экв-% остаются и должны комбинироваться со слабыми основаниями ($\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$), образуя вторую соленость, которая составит 20 экв-%. Оставшиеся 35 экв-% слабых оснований сочетаются со слабыми кислотами, образуя вторую щелочность, величина которой выразится цифрой 70 экв-%.

Итак, вода в нашем примере обладает следующими свойствами, по Пальмеру: первая соленость — 10 экв-%, вторая соленость — 20 экв-%, вторая щелочность — 70 экв-%.

Шесть свойств, или характеристик, воды, названных Пальмером, первая, вторая и третья солености и щелочности, отвечают определенным, общеизвестным свойствам воды: первая соленость отвечает общей солености воды, вторая соленость — постоянной жесткости, третья соленость — кислотности воды, первая щелочность — общей щелочности воды, вторая щелочность — устранимой жесткости, третья щелочность — свойство нереальное, обычно в природных водах не наблюдается из-за невозможности нахождения в водных растворах солей очень слабых оснований со слабыми кислотами.

На основании характеристик солености и щелочности Пальмер делит природные воды на пять классов.

I класс — $S < A$ (содержание сильных кислот меньше содержания сильных оснований). Сюда относятся мягкие щелочные воды, характерные для изверженных пород, солонцов, а также для нефтяных месторождений.

II класс — $S = A$ (содержание сильных кислот равно содержанию сильных оснований). Промежуточный класс.

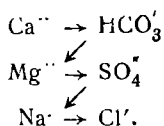
III класс — $A + E > S > A$ (содержание сильных кислот больше содержания сильных оснований, но меньше суммы сильных и слабых оснований). Это воды, широко распространенные в осадочных породах и в коре выветривания.

IV класс — $S = A + E$ (содержание сильных кислот равно сумме сильных и слабых оснований). Сюда относятся воды морей, соленых озер и океана, а также сильно минерализованные воды засушливых областей, соленосных отложений и нефтяных месторождений.

V класс — $S > A + E$ (содержание сильных кислот больше суммы сильных и слабых оснований). Это воды рудных месторождений и болотные воды.

К числу весьма существенных недостатков классификационной схемы Пальмера относятся следующие:

1. В основу сочетания отдельных ионов Пальмер кладет принцип химического сродства, что нельзя считать правильным, так как группировать ионы следует, руководствуясь растворимостью различных солевых комбинаций, начиная с наименее растворимых. Самой низкой растворимостью характеризуются карбонаты кальция, поэтому с сочетания ионов Ca и HCO_3 нужно начинать группировку ионов, производя ее по следующей схеме:



Именно в такой последовательности в соответствии с растворимостью будут выпадать соли из водного раствора при его концентрировании. Значит, только положив в основу принцип растворимости, можно получить реальные солевые комбинации из отдельных ионов, являющихся главными в солевом составе воды.

2. В классификации Пальмера объединены и суммарно учитываются $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$ и $\text{Cl}' + \text{SO}_4''$. Поэтому пользуясь классификацией Пальмера, нельзя выделять отдельно кальциевые и магниевые воды и хлоридные и сульфатные воды. Это большой недостаток классификации, так как роль и поведение катионов Ca и Mg и соответственно анионов SO_4 и Cl существенно различны и свойства, которыми эти ионы обладают в водных растворах, весьма не одинаковы. Так, например, Mg^{++} довольно индифферентно относится к изменению общей минерализации, относительные его количества могут быть примерно одинаковыми как при малой, так и при большой минерализации воды. В то же время относительно большое содержание Ca^{++} характерно лишь для низких значений минерализации, тогда как в концентрированных водах количество Ca^{++} резко сокращается из-за малой растворимости сульфатных и карбонатных его солей.

3. Классы выделяются Пальмером на основании количественного преобладания шести из основных ионов или группы ионов в солевом составе воды. Попытка Пальмера увязать эти классы с условиями формирования тех или иных вод явно неудовлетворительна, так как она сделана без учета гидродинамических особенностей различных зон земной коры, еще четко не установленных в период создания Пальмером классификации. Благодаря этому, например, в один класс у Пальмера попадают все воды осадочных пород (III класс), в то время как теперь хорошо известно, что воды осадочных пород могут быть различными по химическому составу в зависимости от условий гидрогеологической закрытости структур, вмещающих воду.

Таким образом, на современном уровне гидрогеологических знаний классы, выделенные по Пальмеру, оказываются непригодными, а их генетическая интерпретация явно неудовлетворительной. Поэтому в наши дни, как правило, гидрогеологи совершенно не пользуются классификацией Пальмера. Что же касается свойств или характеристик воды по Пальмеру, то они еще находят некоторое применение, и в современной литературе можно встретить анализы, обработанные по Пальмеру.

Классификация Кларка. Предложена в 1924 г. американским геохимиком Кларком преимущественно для минеральных вод. Основана на разделении вод на классы по преобладанию кислотных радикалов, причем наряду с главными анионами (Cl' , SO_4'' , HCO_3' и CO_3'') используются некоторые второстепенные ($\text{B}_4\text{O}_7'''$, NO_3' , PO_4''').

В пределах класса выделяются более мелкие подразделения по преобладающему катиону (Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Fe^{+++} , Al^{+++}). Всего Кларк намечает XII классов.

I. Хлоридные воды (главный отрицательный радикал Cl'): 1) с главным положительным ионом Na, 2) с главным положительным ионом Ca, 3) богатые Mg.

II. Сульфатные воды (главный отрицательный радикал SO_4''): 1) с главным положительным ионом Na, 2) с главным положительным ионом Ca, 3) с главным положительным ионом Mg, 4) богатые железом и алюминием, 5) содержащие тяжелые металлы (например, Zn).

III. Сульфатно-хлоридные (с большим содержанием радикалов SO_4'' и Cl').

IV. Бикарбонатные (главные отрицательные радикалы HCO_3' и CO_3''): 1) с главным положительным ионом Na, 2) с главным положительным ионом Ca, 3) бикарбонатно-железистые.

V. Сульфатно-бикарбонатные (с большим содержанием SO_4'' и HCO_3').

VI. Хлоридно-бикарбонатные (с большим содержанием Cl' и HCO_3').

VII. Хлоридно-сульфатно-бикарбонатные (с большим содержанием Cl' , SO_4'' , HCO_3').

VIII. Кремнеземистые воды (богатые SiO_2).

IX. Борные воды (главный отрицательный радикал $\text{B}_4\text{O}_7'''$).

X. Нитратные воды (главный отрицательный радикал NO_3').

XI. Фосфатные воды (главный отрицательный радикал PO_4''').

XII. Кислые воды (т. е. содержащие свободную кислоту): 1) со свободной серной кислотой, 2) со свободной соляной кислотой.

Классификационная схема Кларка имеет много недостатков. В настоящее время она совсем не используется и представляет лишь исторический интерес, поскольку в свое время она оказала определенное влияние на создание наших отечественных классификаций. К числу недостатков этой схемы относятся: 1) отсутствие какой бы то ни было генетической основы; 2) отсутствие единого стройного принципа классификации; 3) классы IX, X, и XI являются нереальными, так как в природе отсутствуют воды, содержащие в качестве преобладающих анионов $\text{B}_4\text{O}_7'''$, NO_3' и PO_4''' ; 4) способ выделения преобладающего аниона или катиона в классификации не указывается; 5) в классификации не учитывается величина общей минерализации воды и т. д.

Обзор классификаций, предложенных нашими отечественными гидрогеологами, дается в исторической последовательности, начиная с самых ранних и кончая схемами, предложенными за последние годы.

Классификация В. И. Вернадского. В своем капитальном труде «История природных вод» (1933, 1934, 1936 гг.) В. И. Вернадский дал классификацию вод, в основу которой положен ряд факторов: геолого-географические условия нахождения воды, физическое ее состояние, газовый состав, твердые растворенные вещества и т. д. В. И. Вернадский говорит о трудности создания совершенной классификации природных вод вследствие разнообразия как самих вод, так и тех условий, в которых они находятся. Предложенной им классификации В. И. Вернадский придает лишь служебное значение, рассматривая ее как средство для систематического изучения обширного материала по природным водам.

По признаку физического состояния вод В. И. Вернадский разделяет их на три подгруппы: 1) газообразные воды (пары воды); 2) жидкие воды (растворы); 3) твердые воды (льды).

По величине минерализации каждая подгруппа разделяется В. И. Вернадским на три класса: 1) класс пресных вод; 2) класс соленых или минерализованных вод; 3) класс рассольных вод.

По геолого-географическим признакам каждый класс разделяется на царства, подцарства и семейства. Царства В. И. Вернадский различает три: 1) царство поверхностных вод (наземных); 2) царство подземных вод; 3) царство глубинных вод.

Семейства выделяются следующие: 1) воды атмосферы; 2) воды биосферы; 3) воды стратисферы, т. е. осадочных горных пород; 4) воды метаморфических горных пород; 5) воды магмосферы, т. е. образующиеся вблизи магматических очагов (ювенильные воды).

Семейства по химическому составу (растворенным твердым компонентам, мицеллам, газам) делятся на виды. Виды по отдельным менее распространенным элементам, но важным, например, в бальнеологическом отношении, делятся на разновидности. В. И. Вернадский выделяет 485 видов природных вод. Он указывает, что вследствие недостаточной изученности этот список неполон. На самом деле количество видов должно превышать 1500.

Классификация В. И. Вернадского составлена весьма стройно, с учетом большего количества факторов. Однако широкого применения она не получила из-за своей громоздкости.

Классификация В. А. Александрова. Предложена в 1932 г. проф. В. А. Александровым для минеральных вод. Основана

на выделении классов вод по преобладающим анионам (1, 2, 3, 4-й классы) и по содержанию газов и бальнеологически ценных элементов (5, 6 классы). Классы разделяются на подклассы по преобладающим катионам. Для классификации В. А. Александров использует анализы, выраженные в эквивалент-процентной форме, причем сумму анионов и катионов принимает отдельно за 100%. Преобладающим анионом (или катионом) В. А. Александров считает такой, содержание которого составляет в воде более 25 экв.-%.

Первый класс. Гидрокарбонатные воды ($\text{HCO}_3' > 25$ экв.-%).

Подклассы: а) гидрокарбонатно-натриевые воды ($\text{Na}^+ > 25$ экв.-%); б) гидрокарбонатно-кальциевые воды ($\text{Ca}^{++} > 25$ экв.-%); в) гидрокарбонатно-магниевые воды ($\text{Mg}^{++} > 25$ экв.-%).

Второй класс. Хлоридные воды ($\text{Cl}' > 25$ экв.-%).

Подклассы: а) хлоридно-натриевые ($\text{Na}^+ > 25$ экв.-%); б) хлоридно-кальциевые ($\text{Ca}^{++} > 25$ экв.-%); в) хлоридно-магниевые ($\text{Mg}^{++} > 25$ экв.-%).

Третий класс. Сульфатные воды ($\text{SO}_4'' > 25$ экв.-%).

Подклассы: а) сульфатно-натриевые ($\text{Na}^+ > 25$ экв.-%); б) сульфатно-кальциевые ($\text{Ca}^{++} > 25$ экв.-%); в) сульфатно-магниевые ($\text{Mg}^{++} > 25$ экв.-%).

Четвертый класс. Воды более сложного состава, комбинирующиеся из трех первых классов: 1) хлоридно-гидрокарбонатные ($\text{SO}_4'' < 25$ экв.-%); 2) сульфатно-гидрокарбонатные ($\text{Cl}' < 25$ экв.-%); 3) хлоридно-сульфатные ($\text{HCO}_3' < 25$ экв.-%).

Подклассы: натриевый, кальциевый и магниевый.

Пятый класс. Воды, принадлежащие к одному из предыдущих классов, но содержащие один или несколько бальнеологически ценных ионов в количестве на литр: железа не меньше 10 мг, брома — 25 мг, иода — 10 мг, лития — 5 мг и т. д.

Шестой класс. Газовые воды, т. е. воды лечебные, применение которых может базироваться не столько на наличии бальнеологически ценных ионов, сколько на значительном содержании газов. К ним относятся воды: 1) углекислые; 2) сероводородные; 3) радиоактивные.

Классификация Александрова применяется в настоящее время только среди бальнеологов для систематизации анализов минеральных вод. Существенными недостатками этой классификации являются: 1) отсутствие в ней генетической основы, так как классы не увязаны с геолого-географическими условиями формирования солевого состава вод; 2) отсутствие единого принципа систематизации вод, вследствие чего понятие «класс»

вод не имеет точного определения; 3) в классификации не учтена величина общей минерализации воды и т. д.

Классификация С. А. Шукарева. Предложена в 1934 г. В основе ее лежат 6 главных ионов химического состава воды. Из шести ионов, группируя их соответственно по два, по три, по четыре, по пять и по шесть, можно получить 49 различных сочетаний. Эти сочетания, по С. А. Шукареву, отвечают 49 возможным классам вод. В сочетаниях учитываются только преобладающие компоненты, количество которых составляет не менее 25 экв.-% (сумма анионов и катионов принимается раздельно за 100%).

Mg ⁺⁺	1	8	15	22	29	36	43
Ca ⁺⁺ , Mg ⁺⁺	2	9	16	23	30	37	44
Ca ⁺⁺	3	10	17	24	31	38	45
Na ⁺ , Ca ⁺⁺	4	11	18	25	32	39	46
Na ⁺	5	12	19	26	33	40	47
Na ⁺ , Ca ⁺⁺ , Mg ⁺⁺	6	13	20	27	34	41	48
Na ⁺ , Mg ⁺⁺	7	14	21	28	35	42	49
	SO ₄ ^{''} , Cl' HCO ₃ [']	SO ₄ ^{''} , HCO ₃ [']	HCO ₃ [']	HCO ₃ ['] Cl'	Cl'	SO ₄ ^{''} , Cl	SO ₄ ^{''}

Рис. 38. График Шукарева.

• — точка анализа в приведенном примере.

Все 49 классов изображаются графически (рис. 38) с помощью квадрата, стороны которого разделены на 7 равных частей. Каждый класс в таком квадрате имеет свой определенный номер. Классы 17, 33 и 45 С. А. Шукарев считает основными, так как воды этих классов, являющиеся соответственно гидрокарбонатно-кальциевыми, хлоридно-натриевыми и сульфатно-кальциевыми, формируются в результате непосредственного выщелачивания горных пород. Все остальные классы есть результат смешения вод, метаморфизации их солевого состава и катионного обмена.

Пример. Найти класс по С. А. Шукареву для воды, имеющей следующий состав:

Na ⁺ 80 экв-%	Cl ⁻ 60 экв-%
Ca ⁺⁺ 15 "	SO ₄ ⁼⁼ 30 "
Mg ⁺⁺ 5 "	HCO ₃ ['] 10 "
<hr/> Σ = 100 экв-%	<hr/> Σ = 100 экв-%

Вода является тройной, относительно к классу № 40 (по графику) и может быть названа хлоридно-сульфатно-натриевой.

Классификация С. А. Шукарева позволяет весьма просто и наглядно систематизировать данные химических анализов воды. Однако она не лишена существенных недостатков: 1) классификация является чисто химической. Классы не увязаны с конкретной геолого-географической обстановкой формирования вод; 2) выделение классов основано на формальном принципе — на математически возможном числе сочетаний из 6 главных ионов химического состава воды. Вследствие этого не все классы Шукарева имеют аналогов среди природных вод. Так, например, для классов 1, 22, 36, 7 и пр. (по графику) аналоги пока еще неизвестны; 3) в классификации не учтена величина общей минерализации воды.

Классификация М. Г. Валяшко. Предложена автором в 1935 г. для систематизации вод соляных озер. Относится к числу чисто химических схем, разработанных для классификации поверхностных вод (рапы). К основным положениям этой схемы весьма близки созданные десятилетием позднее для подземных вод классификации В. А. Сулина и О. А. Алекина. Поэтому представляется целесообразным изложение схемы М. Г. Валяшко в данном пособии. Рапа озера рассматривается М. Г. Валяшко с точки зрения возможных в ней солевых комбинаций из восьми главных ионов химического состава воды (Na⁺ (K⁺), Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Cl⁻, SO₄⁼⁼, HCO₃['] и CO₃⁼⁼). Комбинации эти строятся им, исходя из физико-химических свойств различных систем рассолов. Анионы принимаются за независимое переменное, катионы — за зависимое переменное. Возможны следующие случаи:

1. Все четыре аниона присутствуют в растворе; тогда из-за весьма низкой растворимости карбонатов и гидрокарбонатов щелочных земель из катионов могут быть только Na⁺ (K⁺) и следы Ca⁺⁺ и Mg⁺⁺.

2. Из анионов отсутствуют CO₃⁼⁼ и HCO₃[']. Имеются Cl⁻ и SO₄⁼⁼. Из катионов могут быть Na⁺ (K⁺) и Mg⁺⁺ и небольшое количество Ca⁺⁺ (вследствие низкой растворимости его сульфатных солей).

3. Отсутствуют CO₃⁼⁼, HCO₃['] и SO₄⁼⁼. Имеется из анионов только Cl⁻. Из катионов тогда могут быть все — Na⁺ (K⁺), Ca⁺⁺, Mg⁺⁺.

В соответствии с разобранными тремя случаями М. Г. Валяшко делит рассолы соляных озер на три типа: 1) углекислый, или карбонатный; 2) сернокислый, или сульфатный; 3) хлоридный.

Каждый из трех типов характеризуется своим солевым составом, выводимым из данных химического анализа рассолов путем комбинации отдельных ионов согласно с растворимостью их солей (принцип Бунзена). Кроме того, для каждого типа вычисляется коэффициент, определяющий состояние озера.

1. Углекислый, или карбонатный, тип.

а) Солевой состав: NaCl , Na_2SO_4 , NaHCO_3 , Na_2CO_3

$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ — следы
 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ — следы.

б) Коэффициент:

$$K_1 = \frac{\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3}{\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4}$$

2. Сернокислый, или сульфатный, тип.

а) Солевой состав: NaCl , Na_2SO_4 , $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ — следы

MgCl_2 , MgSO_4 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ — следы
 CaSO_4

б) Коэффициент: $K_{II} = \frac{\text{MgSO}_4}{\text{MgCl}_2}$ ($K_1 = 0$)

3. Хлоридный тип.

а) Солевой состав: NaCl , $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ — следы

MgCl_2 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ — следы
 CaCl_2 , CaSO_4

б) Коэффициент:

$$K_{III} = \frac{\text{MgCl}_2}{\text{CaCl}_2} (K_1 = 0; K_{II} = 0).$$

В более поздней работе³ М. Г. Валяшко указывает, что три основных типа вод, выделенные им для соляных озер, характерны для природных вод вообще (как поверхностных, так и подземных). Эти три типа вод взаимно связаны и могут переходить один в другой под влиянием процессов метаморфизации:

карбонатный \rightleftharpoons сульфатный \rightleftharpoons хлоридный.

Тип сульфатный М. Г. Валяшко разделяет на два подтипа: сульфатно-натриевый и сульфатно-магниевый (или хлор-магниевый).

Переход из одного подтипа в другой возможен путем простого упаривания раствора. При этом сульфатно-натриевый подтип может перейти в сульфатно-магниевый. В то же время из одного типа в другой простым упариванием (концентриро-

³ О закономерностях формирования химического состава природных вод. Гидрохимические материалы, т. XXII. Изд. АН СССР, 1954.

ванием) или разбавлением перейти нельзя. Только процессы метаморфизации (катионный обмен, различные реакции между породой и водой и пр.) приводят к превращению типов друг в друга. В этом основная сущность понятия «тип» в классификационной схеме М. Г. Валяшко.

Классификация В. А. Сулина. Предложена в 1946 г., главным образом, для подземных вод нефтяных месторождений. Исходными моментами классификации являются следующие два положения:

1. Химический состав подземных вод определяется условиями их формирования в той или иной конкретной природной обстановке.

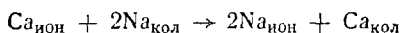
2. На земном шаре можно выделять три основных природных обстановки формирования химического состава подземных вод: а) морскую, б) континентальную, в) глубинную.

а) Морская обстановка характеризуется присутствием морских солей в водах и породах. Распространяется эта обстановка на участки моря и суши, сложенные осадочными породами, находящимися в начальной стадии выщелачивания и промыва, благодаря чему в них еще сохраняются соли морского солевого комплекса, состоящие из NaCl , MgCl_2 , MgSO_4 , CaSO_4 и т. д. Специфическим компонентом солей морских вод является хлорид магния, присутствующий всегда в этих водах, вне зависимости от их разбавления или упаривания, вследствие того, что среди всех солей морского солевого комплекса хлорид магния оказывается наиболее растворимым и наиболее продолжительное время удерживается в растворе.

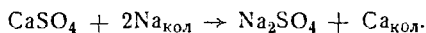
Подземные воды начальной фазы выщелачивания морских отложений всегда будут содержать в качестве специфического компонента в том или ином количестве хлорид магния, который по мере увеличения интенсивности промыва пород будет постепенно выноситься из них из-за своей большой растворимости. Очевидно, длительность существования хлор-магниевых подземных вод морской обстановки в условиях континента будет зависеть в первую очередь от структурных условий залегания вод: хлор-магниевые воды на континенте сохраняются кратковременно лишь в начальную фазу выщелачивания пород; в структурах, хорошо промываемых, гидрогеологически открытых, они быстро сменяются водами других генетических типов. В то же время в пределах тех участков континента, где структурные особенности промыву не благоприятствуют, где структуры являются гидрогеологически закрытыми, хлор-магниевые воды морской обстановки могут существовать длительное время.

б) Континентальная обстановка формирования подземных вод соответствует более поздним фазам выщелачивания пород по сравнению с начальной хлор-магниево-й фазой. На континенте, в открытых частях структур, где создаются условия, благо-

приятные для промыва пород, идут процессы постепенного замещения хлор-магниевых вод начальной фазы выщелачивания другими типами вод. Процесс этот можно представить себе следующим образом: в результате той или иной интенсивности промыва пород на определенной стадии этого процесса наиболее хорошо растворимые компоненты морского солевого комплекса — хлориды Na и Mg окажутся вынесенными из породы. Основную роль в солевом составе подземных вод начнут играть следующие по растворимости — сульфатные соли, присутствующие в породах обычно, главным образом, в виде гипса. Выщелачивание гипса ограничено сравнительно малой его растворимостью, однако, благодаря тому, что параллельно с выщелачиванием гипса идут процессы катионного замещения кальция гипса на Na, присутствующий в числе поглощенных оснований пород, в водах появляется хорошо растворимый сульфат натрия. Обменные реакции при этом идут по схеме:

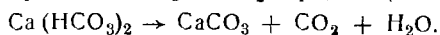
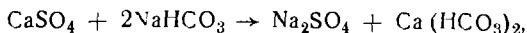


или



Сульфат натрия, таким образом, является специфическим компонентом континентальной обстановки формирования подземных вод, причем гипсовой фазы выщелачивания пород, сменяющей начальную хлор-магниевую фазу. Сульфат натрия будет присутствовать во всех водах гипсовой фазы выщелачивания, вне зависимости от концентрации вод, так как он оказывается наиболее растворимым компонентом среди солей этой фазы и при концентрировании длительное время удерживается в растворе.

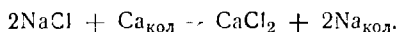
Сульфатно-натриевые воды гипсовой фазы выщелачивания по мере увеличения интенсивности промыва пород могут смениться водами следующей, еще более поздней фазы выщелачивания, которую можно назвать гидрокарбонатно-натриевой или содовой. Обычно одновременно с растворением гипса в наиболее хорошо промытых участках пород под влиянием воды и CO_2 идут процессы разрушения полевошпатовых компонентов породы, переводящие в раствор наряду с другими соединениями гидрокарбонаты щелочей. Однако до тех пор, пока в толще пород на доступной для проникновения образующихся гидрокарбонатов глубине имеется рассеянный гипс или скопления его, гипс будет взаимодействовать с гидрокарбонатами щелочей. При этом в водоносном пласте будут формироваться сульфатно-натриевые воды, а в твердую фазу выпадать известь, скопляющаяся обычно в виде различного рода стяжений согласно следующим реакциям:



↓

Гидрокарбонатно-натриевый, или содовый, тип вод станет характерным для данной толщи лишь после того, как она окажется промытой не только от хлоридов, но и от гипса; тогда только указанные процессы разрушения полевошпатового материала смогут привести к накоплению содового типа вод в пласте. Таким образом, содовые воды будут характерны для континентальной обстановки формирования подземных вод при условии глубоко зашедшего процесса промыва пород. Гидрокарбонат натрия будет присутствовать во всех водах содовой фазы выщелачивания пород вне зависимости от их минерализации, так как он является наиболее растворимым компонентом среди солей этой фазы и при концентрировании воды удерживается в растворе наиболее длительное время.

в) Глубинная обстановка характеризуется присутствием хлорида кальция в водах. Процесс преобразования вод континента, идущий, как мы видели, в условиях нарастания интенсивности промыва пород от вод хлор-магниевых через сульфатно-натриевые к гидрокарбонатно-натриевым, может идти в другом направлении в том случае, если породы находятся в условиях, не благоприятствующих промыву. В гидрогеологически закрытых структурах, в глубоко погруженных частях этих структур, по современным представлениям, подземные воды находятся в состоянии весьма замедленного движения. Хлор-магниевые воды начальной фазы выщелачивания преобразуются здесь в высокоминерализованные воды хлор-кальциевого типа вследствие того, что в глубинной обстановке идут процессы метаморфизации солевого состава вод и накопление в них хлорида кальция. Согласно представлениям В. А. Сулина, хлорид кальция накапливается благодаря реакциям катионного обмена, которые протекают в сторону вытеснения поглощенного кальция пород натрием подземных вод. Известно, что энергия поглощения кальция выше, чем у натрия; следовательно, кальций гораздо легче поглощается породами, чем натрий. Однако при условии больших концентраций натрия, которые характерны для высокоминерализованных вод глубинной обстановки, он будет вытеснять кальций из коллоидной части породы, становясь сам на его место. Реакция идет по схеме



Таким образом, хлорид кальция будет специфическим компонентом подземных вод глубинной обстановки вне зависимости от величины минерализации этих вод.

Итак, В. А. Сулин в своей классификации выделяет четыре основных типа подземных вод по химическому составу: 1) хлор-магниевый, формирующийся в условиях морской обстановки; 2) сульфатно-натриевый, формирующийся в условиях континентальной обстановки; 3) гидрокарбонатно-натриевый, также отвечающий континентальной обстановке формирования, но

более интенсивной стадии промытости пород; 4) хлоридно-кальциевый, формирующийся в условиях глубинной обстановки гидрогеологически закрытых структур.

Для отнесения воды к тому или иному типу по В. А. Сулину следует пользоваться данными анализа, пересчитанными в эквивалент-процентную форму, определяя по ним величину двух основных коэффициентов, которые автор классификации называет генетическими:

$$1) \frac{Na - Cl}{SO_4}, \quad 2) \frac{Cl - Na}{Mg}.$$

Каждый из этих коэффициентов может изменяться в следующих пределах:

$$1) \frac{Na - Cl}{SO_4} < 1.$$

В этом случае тип воды будет сульфатно-натриевым, так как за вычетом из общего количества Na^+ величины хлора (в экв.-%) оставшийся натрий может комбинироваться только с SO_4^{--} , даже не связав его полностью, так как его будет меньше, чем SO_4^{--} .

$$2) \frac{Na - Cl}{SO_4} > 1.$$

При таком соотношении Na^+ окажется связанным не только с Cl^- и SO_4^{--} , но и с HCO_3^- , так как он будет в воде в количестве, превышающем общее содержание $Cl^- + SO_4^{--}$. Следовательно, в воде присутствует сода и тип ее — гидрокарбонатно-натриевый.

$$3) \frac{Cl - Na}{Mg} < 1.$$

В этом случае тип воды будет хлор-магниевым, так как за вычетом из общего количества Cl^- величины Na^+ оставшийся Cl^- может комбинироваться только с Mg^{++} , даже не связав его полностью.

$$4) \frac{Cl - Na}{Mg} > 1.$$

Тип воды будет хлоридно-кальциевым. Cl^- окажется связанным не только с Na^+ и Mg^{++} , но и с Ca^{++} , так как Cl^- присутствует в воде в количестве, превышающем общее содержание $Ca^{++} + Mg^{++}$.

Каждый из типов вод В. А. Сулин подразделяет на группы по преобладающему аниону, выделяя в пределах типа: гидрокарбонатную, сульфатную и хлоридную группы. В свою очередь каждая группа по преобладающему катиону разделяется на подгруппы: кальциевую, магниевую и натриевую. Наконец, подгруппы делятся по величине свойств (или характеристик), найденных способом Пальмера, на классы. Группы, подгруппы и классы, предложенные В. А. Сулиным, почти не вошли в практику гидрогеологических исследований, тогда как выделенными им типами широко пользуются, особенно при систематизации подземных вод нефтяных месторождений.

Типы вод по В. А. Сулину изображаются графически при помощи двух квадратов, соприкасающихся в одной точке (рис. 39). Стороны квадратов разделены в масштабе на 50 экв.-% каждая. На левой вертикальной стороне верхнего квадрата вверх откладывается $\text{Cl}' - \text{Na}'$, на горизонтальной нижней — Mg'' . Каждая точка внутри этого квадрата отвечает величине коэффициента $\frac{\text{Cl} - \text{Na}}{\text{Mg}}$, т. е. определяет тип воды. Диагональ, разделяющая верхний квадрат слева направо, соответствует величине $\frac{\text{Cl} - \text{Na}}{\text{Mg}} = 1$. Слева от нее в треугольнике располагаются воды хлор-кальциевого типа, так как внутри этого треугольника $\frac{\text{Cl} - \text{Na}}{\text{Mg}} > 1$; справа в треугольнике располагаются хлор-магниевые воды, так как здесь $\frac{\text{Cl} - \text{Na}}{\text{Mg}} < 1$. Та-

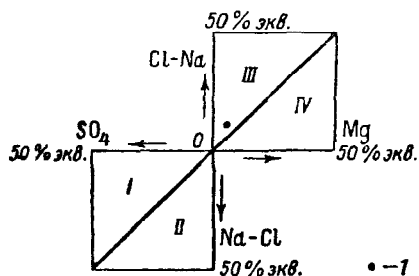


Рис. 39. График Сулина.

I — тип сульфатно-натриевый; *II* — тип гидрокарбонатно-натриевый; *III* — тип хлоркальциевый; *IV* — тип хлормagneиный; *I* — точка анализа в приведенном примере.

ким образом, в верхнем квадрате размещаются 2 типа вод по Сулину — хлор-магниевый и хлор-кальциевый, соответствующие морской и глубинной природным обстановкам формирования подземных вод.

В нижнем квадрате размещаются воды континентальной обстановки. В верхнем треугольнике, где все точки характеризуются коэффициентом $\frac{\text{Na} - \text{Cl}}{\text{SO}_4} < 1$,

располагаются сульфатно-натриевые воды, в нижнем треугольнике соответственно гидрокарбонатно-натриевые, так как коэффициент $\frac{\text{Na} - \text{Cl}}{\text{SO}_4}$ для всех точек этого треугольника будет больше 1.

Пример. Определить тип воды по В. А. Сулину и поместить на график данные анализа:

Na' 30 экв.-%	Cl' 40 экв.-%
Ca'' 15 .	SO_4'' 8 .
Mg'' 5 .	HCO_3' 2 .
<hr/>	<hr/>
Σ 50 экв.-%	Σ 50 экв.-%

Поскольку в нашем примере $\text{Cl}' > \text{Na}'$, находим величину коэффициента $\frac{\text{Cl} - \text{Na}}{\text{Mg}}$

$$\frac{\text{Cl} - \text{Na}}{\text{Mg}} = \frac{40 - 30}{5} = 2.$$

Так как $\frac{\text{Cl} - \text{Na}}{\text{Mg}} > 1$, тип воды хлор-кальциевый.

Классификация В. А. Сулина широко используется гидрогеологами-нефтяниками. Несомненным достоинством классификации является сделанная в ней попытка увязки химического состава вод с природными обстановками их формирования. Классификация эта, таким образом, относится к числу химических и имеет в то же время некоторую генетическую основу. Как показали многочисленные работы наших отечественных гидрогеологов, классификация Сулина с успехом может быть использована при систематизации данных анализов соленых и рассольных вод и гораздо менее удовлетворительна в применении к пресным и солоноватым водам. Таким образом, классификация эта далеко не охватывает все многообразие природных вод по их генезису и поэтому, конечно, не может считаться генетической в том смысле, который вкладывал в нее сам автор.

Однако на современном уровне наших знаний классификация В. А. Сулина является одной из немногих схем, дающих возможность, хотя бы в первом приближении увязать химизм воды с природными условиями ее существования. В этом, по-видимому, причина широкого использования схемы гидрогеологами. По своей химической сущности схема В. А. Сулина имеет ряд преимуществ по сравнению с теми классификациями, которые в качестве типового признака используют компоненты, количественно преобладающие в солевом составе воды. Как показали исследования М. Г. Валяшко (1955), классификации по преобладающим компонентам отражают в первую очередь зависимость содержания отдельного иона от величины общей минерализации воды, поскольку поведением ионов в растворе управляет закон растворимости. Поэтому воды гидрокарбонатно-кальциевые всегда будут пресными, хлоридно-натриевые — солеными и т. д. Специфика же формирования состава воды (при использовании преобладающих компонентов) оказывается завуалированной.

В. А. Сулин в выделении типов пошел по тому же пути, что и М. Г. Валяшко. Он использует так называемый специфический компонент, характерный для группы ионов, присутствующих в растворе. Специфический компонент далеко не всегда является преобладающим в солевом составе воды, однако его выделение дает возможность судить о стадии преобразования воды, о путях метаморфизации ее химического состава.

Классификация О. А. Алекина. Опубликована в 1946 г. В основу ее положены 6 главных ионов химического состава воды, выраженные в эквивалент-процентной форме. Для выделения классов и групп воды в классификации использован

принцип «преобладающих компонентов». В пределах класса и группы различаются типы вод, определяемые соотношениями между ионами.

Все природные воды делятся О. А. Алекиным по преобладающему аниону на три класса: 1) класс гидрокарбонатных вод, 2) класс сульфатных вод, 3) класс хлоридных вод.

Как указывает О. А. Алекин, «выделенные три класса уже сразу дают в общих чертах гидрохимический облик воды». К гидрокарбонатным водам относится большая часть маломинерализованных вод рек, озер и некоторых подземных вод. К классу хлоридных вод относятся воды, большей частью имеющие значительную минерализацию. Это воды океана, морей, реликтовых озер, солонцов, подземные воды закрытых структур и пр. Воды сульфатного класса по распространению и величине минерализации являются промежуточными между гидрокарбонатными и хлоридными классами. Генетически они связаны с различными осадочными породами.

Каждый класс делится О. А. Алекиным по преобладающему катиону на группы кальциевых, магниевых и натриевых вод. В пределах группы выделяются следующие типы вод:

Первый тип характеризуется соотношением: $\text{HCO}_3' > \text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$. Воды этого типа являются щелочными, мягкими, образуются при растворении продуктов выветривания изверженных пород, содержащих значительные количества Na' и K' , также могут образовываться за счет обменных реакций между кальцием вод и натрием в поглощающем комплексе пород. Воды первого типа чаще всего маломинерализованы, но в бессточных озерах могут иметь очень высокую минерализацию.

Второй тип характеризуется соотношением: $\text{HCO}_3' < \text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++} < \text{HCO}_3' + \text{SO}_4''$. Воды этого типа связаны с различными осадочными породами и продуктами выветривания коренных пород. К этому типу относится большинство рек, озер и подземных вод малой и умеренной минерализации.

Третий тип характеризуется соотношением $\text{HCO}_3' + \text{SO}_4'' < \text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$. Генетически воды этого типа являются смешанными и метаморфизованными. К ним относятся морские воды и высокоминерализованные подземные.

Четвертый тип характеризуется простым соотношением $\text{HCO}_3 = 0$, т. е. воды этого типа кислые.

Для обозначения классов, групп и типов вод в классификации О. А. Алекина введены символы. Класс обозначается символом соответствующего аниона: С — HCO_3' , S — SO_4'' , Cl; группа — символом катиона Na, Ca, Mg, тип — обозначается римской цифрой. К символу прибавляется иногда величина общей минерализации с точностью до 0,1 г/кг.

Пример. Определить класс, группу и тип по О. А. Алекину для воды следующего состава:

Na ⁺ 41 экв-%	Cl ['] 30 экв-%
Ca ⁺⁺ 6 .	SO ₄ ['] 15 .
Mg ⁺⁺ 3 .	HCO ₃ ['] 5 .
Σ 50 экв-%	Σ 50 экв-%

$$M = 12,5 \text{ г/кг}$$

Класс воды — хлоридный, группа — натриевая, тип — второй, так как определяется соотношением $\text{HCO}_3' < \text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++} < \text{HCO}_3' + \text{SO}_4''$.

Символ воды $\text{Cl}_{II}^{\text{Na}12,5}$. Классы, группы и типы вод изображены графически на рис. 40.

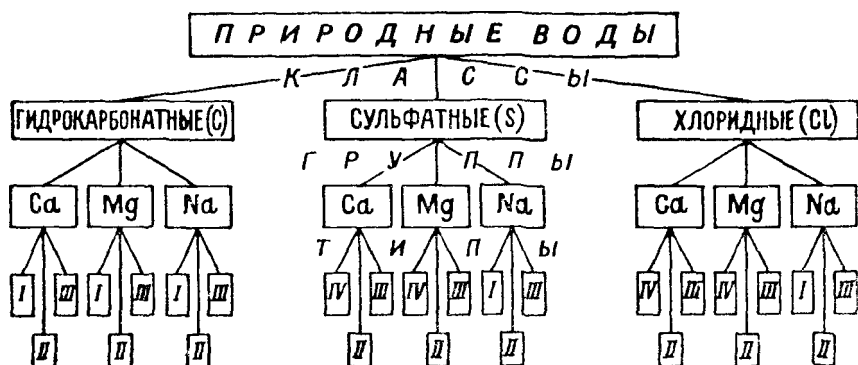


Рис. 40. График Алекина.

Нетрудно убедиться, что типы вод по О. А. Алекину, выделенные по сочетанию отдельных ионов, соответствуют типам вод по В. А. Сулину, определенным по „генетическим“ коэффициентам. Тип первый по Алекину, характеризующийся соотношением $\text{HCO}_3' > \text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$, есть не что иное, как гидрокарбонатно-натриевый тип вод по Сулину, так как гидрокарбонатный ион, присутствующий в воде в количестве большем, чем сумма щелочных земель, будет связан с натрием. Тип второй по Алекину — $\text{HCO}_3' < \text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++} < \text{HCO}_3' + \text{SO}_4''$ отвечает сульфатно-натриевому типу по Сулину (щелочных земель меньше, чем сумма $\text{HCO}_3' + \text{SO}_4''$; следовательно, SO_4'' может быть связан с Na). Тип третий по Алекину — $\text{HCO}_3' + \text{SO}_4'' < \text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$ является хлоридным типом по Сулину без разделения на хлор-магниевый и хлор-кальциевый (щелочных земель больше, чем сумма HCO_3' и SO_4'' ; следовательно, в воде могут быть хлориды магния и кальция).

Классификация О. А. Алекина является простой и построена весьма логично. Она дает возможность учесть и преобладающие компоненты химического состава воды и специфические компо-

ненты, определяемые по сочетанию ионов. Химическая сущность этой классификации сближает ее со схемами М. Г. Валяшко и В. А. Сулина. Однако в отличие от последней она не позволяет выделять столь существенно отличающиеся между собой воды — хлор-магниевого и хлор-кальциевого. Кроме того, генетическая интерпретация, данная О. А. Алекиным отдельным классам, группам и типам вод, не отличается четкостью и не учитывает комплекс факторов, от которых зависит формирование химического состава вод. Поэтому классификацию О. А. Алекина следует отнести к числу чисто химических схем, отмечая, однако, что в ней сделаны попытки дать генетическое толкование выделенным классификационным единицам.

Классификация К. В. Филатова. Опубликована в 1948 г. В основу положены шесть главных ионов химического состава воды, выраженные в эквивалент-процентной форме. Классы воды выделяются по преобладающему аниону, подклассы — по преобладающему катиону. Преобладающим ионом в отличие от Александрова и Шукарева, К. В. Филатов считает такой, который присутствует в количестве не менее 33 экв-% (сумма анионов и катионов раздельно принимается за 50%). Отношение преобладающего аниона (катиона) к сумме двух остальных Филатов называет «коэффициентом по преобладающему аниону (катиону)». Если этот коэффициент более 1,9 — класс (подкласс) воды чистый. Если коэффициент 1—1,9 — класс (подкласс) переходный, коэффициент 1 — класс (подкласс) смешанный. Принятое деление, как отмечает автор классификационной схемы, условно, однако, по его мнению, оно более соответствует физико-химической сущности водного раствора, чем принцип выделения преобладающих ионов в схемах Александрова и Шукарева. (Поскольку радикалы сильных кислот и слабых кислот имеют различную активность, вода содержащая, например, 25 экв-% HCO_3' и 24 экв-% SO_4'' , не может быть названа гидрокарбонатной. По К. В. Филатову, она является смешанной или переходной.)

Подземные воды К. В. Филатов разделяет на пять классов.

I класс. Воды чистые, гидрокарбонатные $\frac{\text{HCO}_3'}{\text{SO}_4'' + \text{Cl}'} \geq 1,9$.

Подклассы: кальциевые, магниевые и натриевые.

II класс. Воды чистые, сульфатные $\frac{\text{SO}_4''}{\text{Cl}' + \text{HCO}_3'} \geq 1,9$.

Подклассы: кальциевые, магниевые, натриевые.

III класс. Воды чистые, хлоридные $\frac{\text{Cl}'}{\text{HCO}_3' + \text{SO}_4''} \geq 1,9$.

Подклассы: кальциевые, магниевые, натриевые.

IV класс. Воды переходные. $\frac{\text{Cl}'}{\text{HCO}_3' + \text{SO}_4''} = 1 - 1,9$ — хлоридно-гидрокарбонатные, $\frac{\text{Cl}'}{\text{SO}_4'' + \text{HCO}_3'} = 1 - 1,9$ — хлоридно-суль-

фатные, $\frac{SO_4''}{HCO_3' + Cl'} = 1 - 1,9$ — сульфатно-гидрокарбонаты, $\frac{SO_4''}{Cl' + HCO_3'} = 1 - 1,9$ — сульфатно-хлоридные, $\frac{HCO_3'}{SO_4'' + Cl'} = 1 - 1,9$ — гидрокарбонатно-сульфатные, $\frac{HCO_3'}{Cl' + SO_4''} = 1 - 1,9$ — гидрокарбонатно-хлоридные.

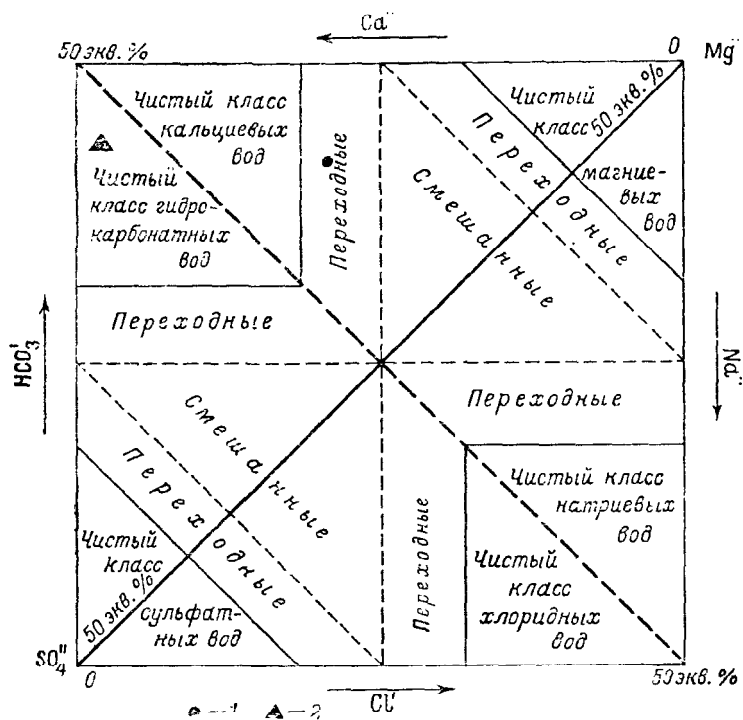


Рис. 41. График Филатова.

1 — точка анализа в катионном треугольнике; 2 — точка анализа в анионном треугольнике.

Подклассы: кальциевые, магниевые, натриевые.

У класс. Воды смешанные. Коэффициент по преобладающему аниону < 1 . Название воды дается по трем анионам, в порядке их убывания.

Подклассы: кальциевые, магниевые, натриевые.

К. В. Филатов предлагает выделенные им классы и подклассы изображать графически при помощи квадрата (рис. 41). Квадрат диагональю разделен на два треугольника: в левом наносятся анализы по анионам, в правом — по катионам. В левом треугольнике квадрата, стороны которого и высота разделены на 50 равных частей (соответственно 50 экв-%), по абсиссе слева

направо откладывается Cl' , по ординате снизу вверх — HCO_3' , по высоте от основания к вершине — SO_4'' .

Пересечение перпендикуляров, восстановленных к сторонам треугольника из точек, соответствующих содержанию Cl' и HCO_3' в данной пробе воды, дает точку анализа; перпендикуляр из этой точки на высоту треугольника дает величину содержания SO_4'' . Аналогично размещаются в правом треугольнике катионы: сверху вниз по ординате откладывается Na' , по абсциссе справа налево — Ca'' и по высоте треугольника — Mg'' .

Чистые классы и подклассы вод отграничиваются в квадрате линиями, проведенными в точках, соответствующих 33%. Так, в левом нижнем углу квадрата располагается чистый класс сульфатных вод, в правом верхнем углу — чистый подкласс магниевых вод. В верхнем левом углу в двух малых треугольниках — чистые: класс гидрокарбонатных и подкласс кальциевых вод. В нижнем правом углу квадрата также в двух малых треугольниках — чистые класс хлоридных и подкласс натриевых вод. Между линиями, проведенными через точки 33 и 25%, размещаются анализы вод переходного класса. Воды смешанного класса попадают в центральные участки квадрата.

Пример. Определить класс и подкласс воды по К. В. Филатову и нанести на график данные следующего анализа.

Ca'' 28 экв-%	HCO_3' 43 экв-%
Mg'' 13 .	SO_4'' 5 .
Na' 9 .	Cl' 2 .
<hr/>	<hr/>
Σ 50 экв%	Σ 50 экв-%

1. Находим коэффициент по преобладающему аниону

$$\frac{HCO_3'}{SO_4'' + Cl'} = \frac{43}{7} = 6,1.$$

Следовательно, класс воды гидрокарбонатный.

2. Находим коэффициент по преобладающему катиону

$$\frac{Ca''}{Mg'' + Na'} = \frac{28}{21} = 1,3.$$

Следовательно, подкласс воды переходный, кальциево-магниевый.

Классификация К. В. Филатова не получила широкого распространения среди гидрогеологов. Она лишена генетической основы, относится к числу чисто химических схем и имеет все недостатки и условности классификаций, построенных на принципе выделения классов или типов вод по преобладающим компонентам.

Классификация Овчинникова. Опубликована в 1954 г. Названа автором гидрохимической системой природных вод. Основана

на сочетании принципов выделения природных обстановок формирования вод по составу газов и классов вод в пределах каждой обстановки по преобладающим компонентам.

А. М. Овчинников различает три обстановки формирования вод: а) окислительную, характеризующуюся газами N_2 , O_2 , CO_2 , и др. (Сюда относятся воды поверхностных водоемов и неглубокие подземные воды); б) восстановительную, газы — CH_4 , H_2S , CO_2 , N_2 (биогенный) и др. (Воды глубокие, в частности, воды нефтяных и газовых месторождений); в) метаморфическую, газы — преимущественно CO_2 . (Воды областей молодой магматической деятельности, газующие углекислотой.) В пределах каждой обстановки формирования вод А. М. Овчинников выделяет 8 классов по преобладающим компонентам, причем из главных ионов некоторые объединены им попарно ($Ca^{++} + Mg^{++}$, $Na^{+} + K^{+}$, $HCO_3^{-} + SO_4^{--}$). Анализы выражаются в эквивалент-процентной форме, сумма анионов и катионов принимается раздельно за 100%. Классы обозначаются римскими цифрами, обстановка формирования индексами при цифрах (о — окислительная, в — восстановительная, м — метаморфическая).

Обстановки формирования и классы вод по А. М. Овчинникову изображены на рис. 42. В каждом квадрате, соответствующем определенной обстановке формирования, найденной по составу газов, по оси абсцисс откладывается справа налево содержание главных катионов (в экв.-%). От нуля всегда наносится количество $Na^{+} + K^{+}$. Оставшийся отрезок отвечает $Ca^{++} + Mg^{++}$. По оси ординат сверху вниз откладывается содержание главных анионов, причем от нуля всегда наносится Cl^{-} . Оставшийся отрезок отвечает $HCO_3^{-} + SO_4^{--}$. Квадраты разделены диагональю, которая разграничивает воды с отноше-

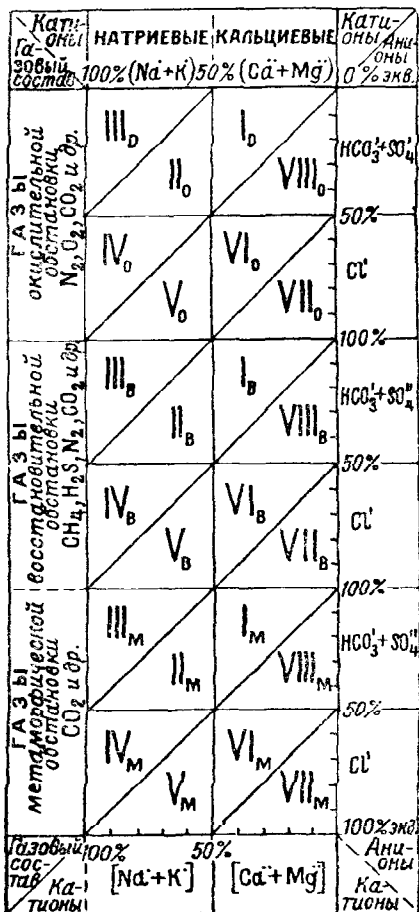


Рис. 42. График Овчинникова.

нием $\frac{Na}{Cl} > 1$ и $\frac{Na}{Cl} < 1$, что позволяет установить в водах появление гидрокарбонатов и сульфатов натрия и хлоридов кальция и магния. Каждый квадрат разделен на восемь треугольников в соответствии с восемью классами, выделенными А. М. Овчинниковым по преобладанию той или иной пары ионов.

В гидрогеохимической системе природных вод А. М. Овчинникова весьма удобно сочетаются принципы классификации вод по газовому и солевому их составу. Автор отмечает, что в его схеме подчеркивается генетическая связь между химическими особенностями воды и газами. Однако генетическая связь остается неясной, поскольку для всех трех обстановок формирования выделяются одинаковые по химическому составу классы вод. Кроме того, разделение газов по трем обстановкам формирования является слишком общим и не дает возможности отразить специфику газового состава вод различных структурных участков земной коры. К числу недостатков схемы А. М. Овчинникова относится также комбинирование ионов парно, вследствие чего в классификации не выделяются раздельно существенно друг от друга отличающиеся гидрокарбонатные и сульфатные воды, кальциевые и магниевые.

Графические способы систематизации данных химического анализа вод

Для графического изображения данных химического состава вод существуют различные способы. Большая часть из них иллюстрирует соответствующие классификационные схемы (см. «Химические классификации вод»). Однако имеются графики, которые служат лишь для наглядного изображения данных единичных или массовых анализов и дают возможность систематизировать анализы без отнесения их к определенному типу, классу или группе.

График Роджерса (1911). Предложен американским нефтяником Роджерсом для наглядного изображения свойств или характеристик воды по Пальмеру. Строится в виде трех равной длины параллельных полос, примыкающих друг к другу (рис. 43). На верхней полосе откладывается слева направо в соответствующем масштабе количество катионов (в экв-%) в порядке очередности выделенных Пальмером групп: сначала сильные основания, затем слабые, затем очень слабые. На нижней полосе в том же масштабе откладываются анионы (слева направо) сначала сильных кислот, затем слабых кислот. На средней полосе путем соответствующего построения определяются величины свойств воды по Пальмеру. Поскольку для числового обозначения свойств количество комбинируемых анионов и катионов (в экв-%) суммируется, масштаб для средней полосы ока-

жется в два раза мельче, чем для верхней и нижней. Если на верхней и нижней полосах откладывается соответственно по 50 экв-% катионов и анионов, то на средней полосе вся длина ее будет равна 100 экв-%.

Свойства воды по Пальмеру находятся путем пересечения линий, отвечающих содержанию катионов с нижней полосой, на которой нанесены анионы, и линий, отвечающих содержанию анионов с верхней полосой. На средней полосе при этом отсекаются отрезки, величина которых дает свойства или характеристики воды по Пальмеру.

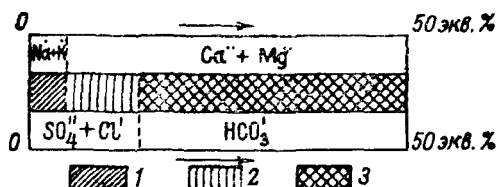


Рис. 43. График Роджерса.
1 — первая соленость; 2 — вторая соленость; 3 — вторая щелочность.

На рис. 43 изображен анализ воды следующего состава:

Na ⁺ + K ⁺	5 экв-%	Cl ⁻	10 экв-%
Ca ⁺⁺ + Mg ⁺⁺	45 .	SO ₄ ⁻	5 .
Σ	50 экв-%	HCO ₃ ⁻	35 .
		Σ	50 экв-%

Рекомендуется отрезки, соответствующие различным свойствам воды по Пальмеру, штриховать различным условным знаком или раскрашивать различным цветом.

Графики Толстихина (1937). Для наглядного изображения данных единичных анализов Н. И. Толстихиным предложена так называемая круг-диаграмма (или циклограмма) (рис. 44).

Диаметр круга в масштабе отвечает величине минерализации воды, выраженной в виде сухого остатка или суммой (в мг-экв) растворенных веществ. Горизонтальной линией круг делится на две части. В верхней по секторам откладываются в масштабе анионы слева направо в следующем порядке: HCO₃⁻, SO₄⁻, Cl⁻. В нижней части по секторам откладываются в масштабе катионы слева направо в порядке: Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Na⁺ + K⁺. Если сумму анионов и катионов принимать раздельно за 50%, то экв-% равен дуге в 3,6°.

В последнее время время циклограммы строятся несколько по-иному (рис. 45). Круг разделяется на два concentрических круга. Во внутреннем откладываются анионы слева направо от горизонтальной линии, последовательно HCO₃⁻, SO₄⁻, Cl⁻,

во внешнем круге также слева направо катионы — Ca^{++} , Mg^{++} , $\text{Na}^+ + \text{K}^+$. Диаметр круга в масштабе отвечает величине минерализации воды. Анионы и катионы на обеих циклограммах штрихуют определенным условным знаком или раскрашивают в различный цвет.

Весьма удобный графический способ для систематизации большого гидрохимического материала предложил Н. И. Толстихин в 1937 г. Подобно Роджерсу, он положил в основу графического построения группы ионов, объединенные по способу Пальмера. График (рис. 46) представляет собой квадрат, каждая сторона которого разделена на 100 равных частей (соответственно 100 экв-%). По горизонтальным сторонам квадрата

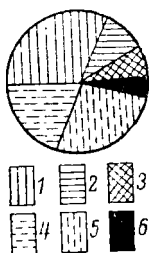


Рис. 44. Круг-диаграмма.

1 — Ca^{++} ; 2 — Mg^{++} ;
3 — Na^+ ; 4 — HCO_3^- ;
5 — SO_4^{--} ; 6 — Cl^- .

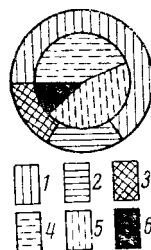


Рис. 45. Круг-диаграмма.

1 — Ca^{++} ; 2 — Mg^{++} ;
3 — Na^+ ; 4 — HCO_3^- ;
— 4 — Cl^- .

откладывается количество катионов (в экв-%) сверху справа налево $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, снизу слева направо — $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$. По вертикальным сторонам откладывается количество анионов: по левой стороне снизу вверх — $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{--}$, по правой стороне сверху вниз $\text{SO}_4^{--} + \text{Cl}^-$. Каждая точка внутри квадрата имеет 4 координаты, отвечающие содержанию $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$, $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{--}$, $\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{--}$ (в экв-%, найденных анализом). В квадрат-диаграмме Н. И. Толстихина хорошо выделяются поля, каждое из которых отвечает преобладанию в воде одного из свойств по Пальмеру. Так, в нижнем левом углу располагаются воды, характеризующиеся преобладанием в составе вод первой солености, в левом верхнем углу — первой щелочности, в правом нижнем — второй солености, в правом верхнем — второй щелочности. Воды примерно с равной величиной всех основных свойств по Пальмеру тяготеют к центральной части квадрата.

Для нахождения места воды в той или иной части квадрата Н. И. Толстихин предложил пользоваться номером воды. Квадрат делится им на 100 мелких квадратиков, каждому из них

присваивается определенный порядковый номер. Найти номер воды можно графическим путем и, кроме того, вычислить по данным анализа. Способ расчета номера следующий: анализ должен быть выражен в эквивалент-процентной форме; сумма

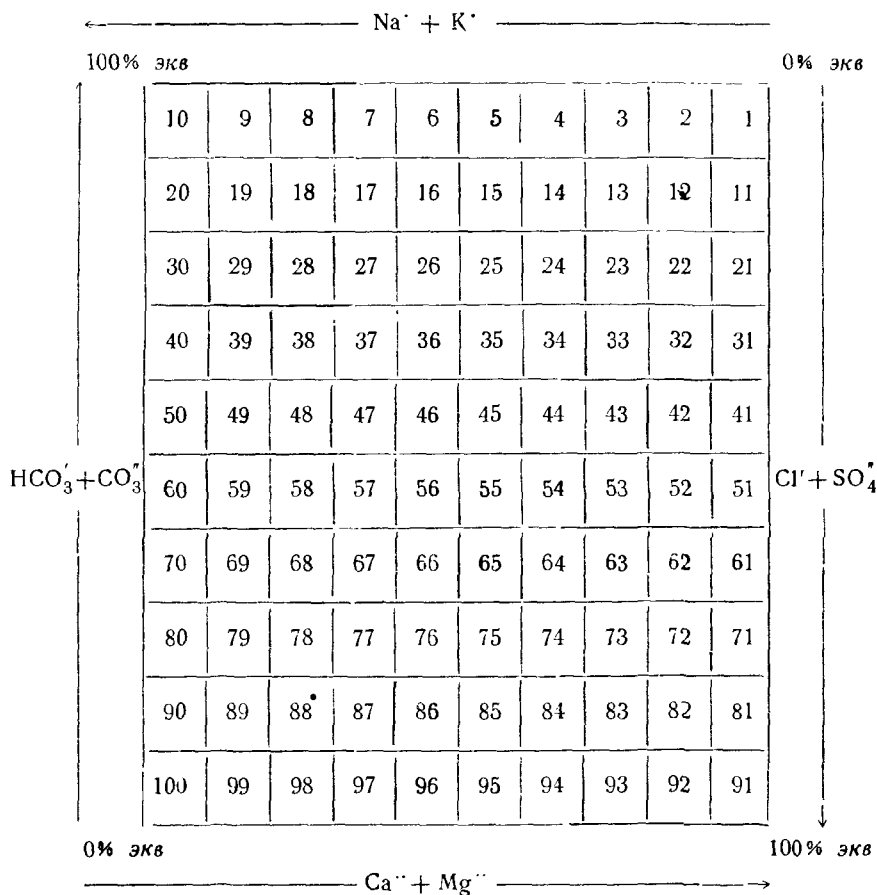


Рис. 46. График Толстихина.

• - точка анализа в приведенном примере.

эквивалентов анионов и катионов порознь принимается за 100 %.

1. Суммируют эквивалент-проценты сильных оснований. Десяток, к которому относится полученная сумма, обозначается через n_1 .

2. Суммируют эквивалент-проценты сильных кислот. Если сумма выражается двузначным числом, то единицы заменяют нулем. Полученное число обозначается через n_2 . (Если сумма

оказывается однозначным числом, то для определения номера n_2 в расчет не принимается.)

3. Искомый номер воды будет $n_1 + n_2$.

Пример. Нанести на график Толстихина и определить номер воды следующего состава:

$\text{Na}^+ + \text{K}^+ \dots\dots 75 \text{ экв-\%}$

$\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++} \dots\dots 25 \text{ "}$

$\Sigma \dots\dots 100 \text{ экв-\%}$

$\text{Cl}' \dots\dots 62 \text{ экв-\%}$

$\text{SO}_4'' \dots\dots 22 \text{ "}$

$\text{HCO}_3' + \text{CO}_3'' \dots\dots 16 \text{ "}$

$\Sigma \dots\dots 100 \text{ экв-\%}$

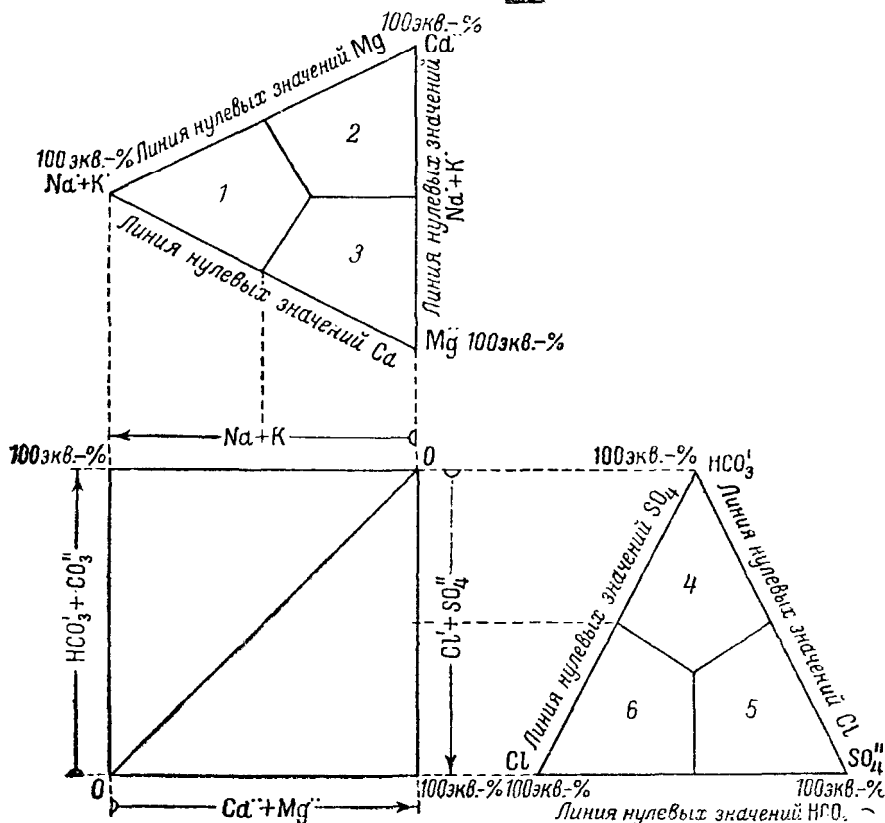


Рис. 47. График Толстихина, комбинированный с треугольниками Ферре.

1 — натриевые воды; 2 — кальциевые воды; 3 — магниевые воды; 4 — гидрокарбонатные воды; 5 — сульфатные воды; 6 — хлоридные воды.

$n_1 = 8$ (так как $\text{Na}^+ + \text{K}^+ = 75 \text{ экв-\%}$, т. е. восьмой десяток), $n_2 = 80$ (так как $\text{Cl}' + \text{SO}_4'' = 88$, а единицы заменяются нулем). Номер воды будет: $n_1 + n_2 = 8 + 80 = 88$ (см. рис. 46).

На графике Толстихина объединены и суммарно учитываются $\text{Cl}' + \text{SO}_4''$, $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$. Это большой недостаток гра-

фика, так как на нем не могут быть изображены раздельно воды хлоридные и сульфатные, кальциевые и магниевые.

В последнее время Н. И. Толстухин предложил комбинировать квадрат-диаграмму с известными треугольниками Ферре (рис. 47). На одном из треугольников откладываются содержания анионов (в экв-%), на другом — содержания катионов. Нанесение данных на эти треугольники производится следующим образом: количество Cl' откладывается по левой стороне треугольника, начиная от его вершины и вниз; SO_4'' — по основа-

Анионы Катионы		HCO_3'		SO_4''		Cl'	
		Cl' (II)	SO_4'' (I)	HCO_3' (III)	Cl' (IV)	SO_4'' (VI)	HCO_3' (V)
Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺ (1)						
	Na ⁺ (2)						
Na ⁺	Ca ⁺⁺ (5)					•	
	Mg ⁺⁺ (6)						
Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺ (3)						
	Na (4)						

Рис. 48. График Бродского.

• — точка анализа в приведенном примере.

нию треугольника, начиная от левого его угла и вправо; количество HCO_3' — по правой стороне треугольника, начиная от правого угла при основании и вверх. Точка пересечения прямых, проведенных для Cl' параллельно нулевой его линии, для SO_4'' параллельно нулевой его линии и для HCO_3' параллельно нулевой его линии, соответствует содержанию всех трех анионов в данной пробе воды. Аналогично наносятся содержания катионов в катионном треугольнике.

График Бродского. Предложен в 1953 г. для систематизации массовых химических анализов воды. Данные анализа, выраженные в миллиграмм-эквивалентной форме, наносятся на график-квадрат (рис. 48). В первой горизонтальной строке этого графика размещены первые по преобладанию анионы, во второй строке — вторые по преобладанию анионы. С левой стороны

графика по вертикали размещены первые по преобладанию катионы, во второй — вторые по преобладанию катионы. В каждой клетке, образуемой пересечением вертикальных и горизонтальных граф, помещаются химические анализы воды в зависимости от порядка преобладания в них анионов и катионов. Например, в первой графе находятся воды гидрокарбонатно-хлоридно-кальциево-магниевого, во второй графе — гидрокарбонатно-сульфатно-кальциево-магниевого и т. д. Результаты химического анализа воды наносятся в соответствующую клетку графика при помощи условного знака. Форма условного знака соответствует величине общей минерализации. Бродский рекомендует пользоваться следующими градациями минерализации: < 1 г/л, $1-5$ г/л, $5-30$ г/л, > 30 г/л.

Различным цветом условного знака можно показывать или принадлежность воды к определенным стратиграфическим комплексам пород, или обозначать воды областей: питания, транзита, выклинивания и пр.

На рис. 48 графика Бродского помещен анализ воды, имеющей следующий состав:

Na ⁺ + K ⁺	20 экв-%	Cl ⁻	18 экв-%
Ca ⁺⁺	2 "	SO ₄ ⁻	3 "
Mg ⁺⁺	0,5 "	HCO ₃ ⁻	1,5 "
<hr/>		<hr/>	
Σ	22,5 экв-%	Σ	22,5 экв-%
Минерализация — 25 г/л			

Другие способы обработки данных химического анализа вод

Формула Курлова. Была принята на IV гидрогеологическом курортном совещании в 1930 г. для наглядного изображения данных химического состава минеральных вод. Однако применение этой формулы не ограничивается минеральными водами. Она с успехом используется для систематизации анализов самых различных групп природных вод. Формула Курлова представляет собой псевдодробь, в числителе которой записываются анионы (в экв-%) в порядке убывания слева направо. В знаменателе таким же способом записываются катионы. Ионы, присутствующие в воде в количестве, меньшем 5 экв-% (сумма катионов и анионов раздельно принимается за 50%), в формуле не учитываются. Количество анионов и катионов (в экв-%) округляется до целых чисел. Слева от дроби записывается величина общей минерализации воды (в г/л или г/кг).

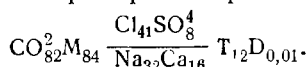
Слева же показывается (в мг/л) содержание некоторых специфических, бальнеологически ценных компонентов (если они определялись). Например: CO₂, H₂S, J, Br, B, Rn и т. д. Справа

от дроби записываются величины дебита воды (в л/сек или м³/сутки) и температура воды в °С.

Пример. Составить формулу Курлова для воды, характеризующейся следующими данными:

Na ⁺	31,6 экв-%	Cl ⁻	41,3 экв-%
Ca ⁺⁺	16,1 "	SO ₄ ⁻	8,1 "
Mg ⁺⁺	2,3 "	HCO ₃ ⁻	0,6 "
<hr/>		<hr/>	
Σ	50 экв-%	Σ	50 экв-%
Минерализация	83,68 г/кг		
Дебит воды	0,01 л/сек		
Температура воды	11,6°0		
Содержание CO ₂	82 мг/л		

Вода в приведенном примере изображается формулой



Эту воду можно назвать сульфатно-хлоридной кальцево-натриевой.⁴

Способ Огильви. Предложен для решения вопросов о смешении вод различного состава. Опробирован А. И. Огильви в районах Кавказских Минеральных вод и Мацесты. В этих районах весьма часты случаи выхода минеральных вод в виде источников, представляющих собой смеси в различных пропорциях минеральной и пресной составляющих (например, за счет подмешивания пресных вод аллювия к минеральной воде). Способ А. И. Огильви дает возможность устанавливать факт смешения вод и при некотором допущении определять величину минерализации подмешиваемой пресной воды.

Если к минеральной воде прибавлять в различных количествах дистиллированную воду, очевидно будет меняться количество отдельных компонентов в воде, но отношения этих компонентов друг к другу останутся постоянными. Если обозначить: x — содержание одного компонента в воде; y — содержание другого какого-либо компонента, то будет справедливо равенство

$$\frac{y}{x} = a,$$

где a — постоянная величина или $y = ax$. Последнее равенство представляет собой уравнение прямой линии, проходящей через начало координат.

Нетрудно доказать, что если к минеральной воде подмешивается не чистый дистиллят, а какая-то пресная вода, содержащая определенное количество растворенных в ней веществ, то

⁴ Такой способ чтения формулы Курлова справа налево введен сравнительно недавно. В первоначальной редакции формула читалась слева направо.

зависимость между компонентами полученной смеси будет подчиняться уравнению вида

$$y = ax + b,$$

т. е. уравнению прямой линии, отсекающей на оси ординат отрезок b .

Обозначим: m_1 и n_1 — содержание компонентов в одной из смешивающихся вод; m_2 и n_2 — содержание тех же компонентов в другой воде; x и y — содержание тех же компонентов в смеси; A и B — объемы первой и второй смешивающихся вод.

Очевидно, будут справедливы равенства:

$$Am_1 + Bm_2 = (A + B)x = Ax + Bx, \quad (1)$$

$$An_1 + Bn_2 = (A + B)y = Ay + By. \quad (2)$$

Преобразуем уравнение (1), перенеся члены с буквой A в одну сторону и члены с буквой B в другую:

$$Am_1 - Ax = Bx - Bm_2; \quad A(m_1 - x) = B(x - m_2) \\ \frac{A}{B} = \frac{x - m_2}{m_1 - x}. \quad (3)$$

Преобразуем аналогичным образом уравнение (2):

$$An_1 - Ay = By - Bn_2; \quad A(n_1 - y) = B(y - n_2), \\ \frac{A}{B} = \frac{y - n_2}{n_1 - y}. \quad (4)$$

Поскольку равны левые части уравнений (3) и (4), равны и их правые части, т. е.

$$\frac{x - m_2}{m_1 - x} = \frac{y - n_2}{n_1 - y}.$$

Решаем полученную систему относительно y ,

$$xn_1 - n_1m_2 - xy + m_2y = m_1y - xy - m_1n_2 + xn_2$$

$$m_2y - m_1y = xn_2 - xn_1 + n_1m_2 - m_1n_2$$

$$y(m_2 - m_1) = x(n_2 - n_1) + n_1m_2 - m_1n_2$$

$$y = x \frac{n_2 - n_1}{m_2 - m_1} + \frac{n_1m_2 - m_1n_2}{m_2 - m_1}.$$

Коэффициент при x и свободный член являются величинами постоянными, их можно соответственно обозначить

$$\frac{n_2 - n_1}{m_2 - m_1} = a \quad \text{и} \quad \frac{n_1m_2 - m_1n_2}{m_2 - m_1} = b.$$

Тогда уравнение примет вид

$$y = ax + b.$$

Если известны содержания отдельных компонентов в смешивающихся водах, то пользуясь выведенным уравнением, можно определять, каковы будут количества этих компонентов в смеси

(x, y). Но обычно стоит обратная задача. Выходы источников минеральных вод представляют собой результат смешения пресной и минеральной составляющих. Мы знаем для них величины x и y . Для того чтобы убедиться в наличии смешения, необходимо решить ряд уравнений для каждой пары источников, определив значения постоянных величин a и b . Если a и b , найденные для одной пары источников окажутся одинаковыми для всех других пар, то налицо будет факт смешения. Решение уравнений можно заменить графическими построениями, основываясь на том, что $y = ax + b$ есть уравнение прямой линии. По оси абсцисс обычно откладывают величину минерализации (в г/л или в мг-экв), а по оси ординат — количества анионов и катионов (в г/л или мг-экв/л) для вод различных источников. Если налицо смешение вод, то все точки, отвечающие содержанию отдельных компонентов, образуют пучок прямых линий, каждая из которых отражает зависимость изменения количества данного иона от величины минерализации.

Установив факт смешения, А. Н. Огильви рекомендует определять состав пресной подмешиваемой воды, сделав допущение, что в этой воде нет одного из главных ионов (обычно хлора, т. е. $Cl = 0$). Тогда

$$0 = ax + b,$$

откуда $x = -\frac{b}{a}$, где x — величина минерализации пресной воды.

Зная величину минерализации, из уравнений для каждого компонента находят количества отдельных компонентов в пресной воде.

Для установления количества минеральной и пресной воды, участвующих в образовании данной смеси, производят подсчет пропорций смеси по одному из наиболее характерных компонентов химического состава воды (например, по хлору).

Обозначим: Q_m — расход минеральной воды; Q_n — расход пресной воды; $n_1 n_2 x$ — концентрации компонента (хлора) в пресной, минеральной и смешанной воде.

По правилу смешения получим

$$n = \frac{Q_m}{Q_n} = \frac{x - n_1}{n_2 - x},$$

где n — число, показывающее, сколько минеральной воды приходится на одну часть пресной.

Пример. Установить факт смешения вод по данным анализов трех источников (табл. 12).

1. Составим систему уравнений для источников № 1 и 3. Найдем зависимость между величиной общей минерализации, выраженной суммой миллиграмм-эквивалентов анионов и катионов и количеством хлора.

Обозначим: минерализацию через x , количество хлора — y .

Для воды источника №1 $164 = a \cdot 441 + b$;

для воды источника №3 $72 = a \cdot 201 + b$.

Таблица 12

Наименование компонента	Содержание (в мг-экв/л)		
	источник № 1	источник № 2	источник № 3
Na ⁺ + K ⁺	159,0	2,61	66,16
Ca ⁺⁺	41,3	11,0	24,5
Mg ⁺⁺	20,0	2,6	10,0
Итого . . .	220,3	16,21	100,66
Cl ⁻	164,0	0,61	72,0
SO ₄ ⁻	15,3	3,6	1,66
HCO ₃ ⁻	41,0	12,0	27,0
Итого . . .	220,3	16,21	100,66

Решаем оба уравнения совместно для определения постоянных величин — a и b

$$164 = a \cdot 441 + b \quad (5)$$

$$72 = a \cdot 201 + b \quad (6)$$

Из уравнения (6) находим $b = 72 - a \cdot 201$, подставляем в уравнение (5)

$$164 = a \cdot 441 + 72 - a \cdot 201,$$

$$92 = 240 \cdot a; \quad a = \frac{92}{240} = 0,38,$$

$$b = 72 - 0,38 \cdot 201 = -4,4.$$

Следовательно, уравнение, связывающее величину минерализации с количеством хлора для источников № 1 и 3, имеет вид:

$$y = 0,38 x - 4,4.$$

2. Составим систему уравнений для источников № 1 и 2. Найдем зависимость между величиной общей минерализации и количеством хлора. Обозначения те же.

Для воды источника №1 $164 = a \cdot 441 + b$;

для воды источника №2 $0,61 = a \cdot 32 + b$.

Решаем оба уравнения совместно

$$164 = a \cdot 441 + b, \quad (7)$$

$$0,61 = a \cdot 32 + b. \quad (8)$$

Из уравнения (8) находим $b = 0,61 - a \cdot 32$, подставляем в уравнение (7)

$$164 = a \cdot 441 + 0,61 - a \cdot 32,$$

$$163,39 = 409 \cdot a; \quad a = \frac{163,4}{409} = 0,39,$$

$$b + 0,64 - 0,39 \cdot 32 = -10,6.$$

Уравнение, связывающее величину минерализации с количеством хлора для источников № 1 и 2, имеет вид:

$$y = 0,39 x - 10,6.$$

3. Составим систему уравнений для источников № 2 и 3. Найдем зависимость между величиной общей минерализации и количеством хлора. Обозначения те же.

$$\text{Для воды источника №2 } 0,61 = a \cdot 32 + b;$$

$$\text{для воды источника №3 } 72 = a \cdot 201 + b.$$

Решаем оба уравнения совместно:

$$0,61 = a \cdot 32 + b, \quad (9)$$

$$72 = a \cdot 201 + b. \quad (10)$$

Из уравнения (10) находим $b = 72 - a \cdot 201$; подставляем в уравнение (9):

$$0,61 = a \cdot 32 + 72 - a \cdot 201,$$

$$-71,4 = -169 \cdot a; \quad a = \frac{71,4}{169} = 0,42,$$

$$b = 72 - 0,42 \cdot 201 = -12,4.$$

Уравнение, связывающее величину минерализации с количеством хлора для источников № 2 и 3, имеет вид:

$$y = 0,42 x - 12,4.$$

Таким образом, зависимость между величиной минерализации и количеством хлора для каждой пары из трех источников выражается уравнениями:

$$y = 0,38 x - 4,4,$$

$$y = 0,39 x - 10,6,$$

$$y = 0,42 x - 12,4.$$

Постоянные a и b во всех уравнениях близки между собой. Следовательно, можно говорить о том, что воды трех источников являются результатом смешения в различных пропорциях пресной и минеральной составляющих.

4. Можно найти величину общей минерализации пресной подмешиваемой воды, если допустить, что содержание хлора в ней равно нулю. Тогда, подставив $y = 0$ в любое из трех уравнений, найдем x , соответствующий величине минерализации пресной воды. Например,

$$0 = 0,38 x - 4,4,$$

$$-0,38 x = -4,4, \quad x = 11,5 \text{ мг-экв/л.}$$

5. Аналогичным способом (пункты 1, 2, 3) составляются уравнения для выявления зависимости между величиной минерализации воды и любым из главных компонентов химического состава воды.

6. На рис. 49 зависимость между содержанием Cl, Na и минерализацией изображена графически. На графике видно, что зависимость эта является прямолинейной. Следовательно, график подтверждает факт смешения пресной и минеральной составляющих вод.

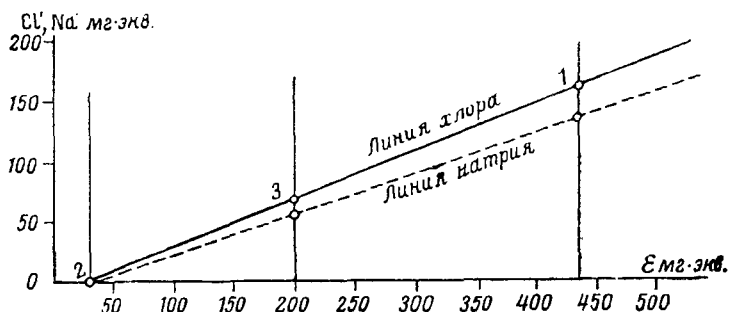


Рис. 49. График Огильви.

Способ коэффициентов. Распространенность и возможность миграции отдельных компонентов в водах зависит, главным образом, от растворимости их солей. Следовательно, нарастание или убывание абсолютных количеств того или иного иона в водном растворе в первую очередь связано с изменением величины общей минерализации воды и не может использоваться для выявления непосредственных зависимостей в изменении ионов от каких-либо других факторов (геологических условий залегания род, гидрогеологических особенностей их и пр.).

Для того чтобы исключить влияние минерализации, вычисляют относительные содержания ионов в воде, определяя для этого величины отношений каждого из ионов к общей минерализации воды. Такие отношения называют характерными коэффициентами. Обычно пользуются следующими коэффициентами:

$$\frac{\text{Na}}{\Sigma \text{ солей}}; \frac{\text{Ca}}{\Sigma \text{ солей}}; \frac{\text{Mg}}{\Sigma \text{ солей}}; \frac{\text{Cl}}{\Sigma \text{ солей}}; \frac{\text{SO}_4}{\Sigma \text{ солей}}; \frac{\text{J}}{\Sigma \text{ солей}};$$

$$\frac{\text{Br}}{\Sigma \text{ солей}}; \frac{\text{HBO}_2}{\Sigma \text{ солей}}; \frac{\text{K}}{\Sigma \text{ солей}} \text{ и т. д.}$$

Коэффициенты чаще всего представляют собой дробные числа. Но можно изобразить их в виде целых чисел, умноженных на 10 в отрицательной степени. Например, если отношение $\frac{\text{Br}}{\Sigma \text{ солей}} = 0,0003$, его можно написать в виде числа $3,10^{-4}$ и т. д.

Помимо перечисленных коэффициентов весьма часто пользуются соотношениями между парами компонентов, близкими по своим физико-химическим свойствам, и сравнивают эти соотношения с таковыми для морской воды. На значение таких соотношений в 1948 г. указывал А. П. Виноградов. Он писал: «Чем меньше число физико-химических процессов, способных в условиях земной коры нарушать некоторые нормальные отношения для данной пары химических элементов, тем надежнее наши геохимические выводы, построенные на анализе нарушения этих отношений».

А. П. Виноградов предлагает пользоваться хлор-бромным коэффициентом — $\frac{Cl}{Br}$, выраженным в весовых единицах. В морской воде $\frac{Cl}{Br}$ составляет около 300. Для подземных вод

А. П. Виноградов различает три возможных случая изменения этого коэффициента:

1. $\frac{Cl}{Br} \sim 300$. Воды являются производными от нормальной морской воды.

2. $\frac{Cl}{Br} > 300$. Воды формируют свой химический состав за счет выщелачивания соленосных фаций, поскольку в процессе садки NaCl соляная залежь обедняется бромом из-за более высокой растворимости бромидов по сравнению с хлоридами.

3. $\frac{Cl}{Br} < 300$. Воды представляют собой остаточную рапу морских озер, обогащенных бромидом.

Б. А. Бедер предложил пользоваться коэффициентом бромидным — $\frac{Br}{J}$, выраженным в весовых единицах. Для морской

воды отношения $\frac{Br}{J} = 1300$. Б. А. Бедер указывает, что в подземных водах оно всегда ниже, а в водах нефтяных и газовых месторождений составляет единицы, не поднимаясь выше 30. Поэтому названный автор считает возможным употреблять бром-иодное соотношение для установления связи вод с нефтяными и газовыми залежами.

Весьма часто при гидрогеологических исследованиях пользуются так называемым коэффициентом десульфатизации — $\frac{SO_4}{SO_4 + Cl}$. Величина этого коэффициента закономерно убывает при возрастании минерализации воды, так как относительная роль сульфатов в солевом составе воды при этом падает, а роль хлора растет. Аномально низкие значения $\frac{SO_4}{SO_4 + Cl}$ для данной минерализации свидетельствуют о процессах восстановления сульфатов до H_2S (например, за счет деятельности микроорганизмов — десульфатизаторов). Поэтому величиной

коэффициента $\frac{SO_4}{SO_4 + Cl}$ обычно широко пользуются при изучении подземных вод нефтяных и газовых месторождений, для которых реакции десульфатизации являются весьма характерными.

А. П. Виноградов рекомендует высчитывать соотношение $\frac{Ca}{Sr}$. В морской воде и в водах, так или иначе связанных с морскими бассейнами, это соотношение составляет 33. В водах выщелачивания карбонатных пород (обычно обедненных стронцием) значение $\frac{Ca}{Sr}$ приближается к 200, на участках скопления целестина величина $\frac{Ca}{Sr}$ уменьшается до единицы или долей единицы.

Исследования последних лет показали, что перечисленные соотношения близких по своим физико-химическим свойствам пар ионов далеко не всегда имеют тот генетический смысл, который в них вкладывают предложившие их авторы. Так, например, на обширных гидрохимических материалах по Второму Баку, Фергане и пр. было выявлено, что коэффициенты хлор-бромный и бром-иодный в своем изменении подчиняются определенной закономерности: при увеличении глубин залегания водоносных горизонтов отношение $\frac{Cl}{Br}$ уменьшается и достигает значений менее 300, а $\frac{Br}{I}$ в этом же направлении растет, составляя сотни и десятки сотен. Отмеченные закономерности проявляются вне зависимости от изменения фаций пород по вертикали разреза (соленосных или нормально-морских) и от наличия или отсутствия газонефтяных залежей в недрах. Таким образом, различные соотношения пар ионов правильнее, по-видимому, рассматривать не как один из способов для суждения о генезисе химического состава воды, а пользоваться ими для выявления пространственных закономерностей в размещении компонентов в подземных водах различных гидродинамических зон.

ОБРАБОТКА ДАННЫХ АНАЛИЗА ВОДНЫХ ВЫТЯЖЕК И ВЫЖИМОК ИЗ ПОРОД

Пересчет данных анализа водных вытяжек и выжимок из пород

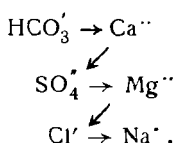
В вытяжках и выжимках из пород обычно определяются следующие компоненты: pH , Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , SO_4^{--} , Cl^- , HCO_3^- и CO_3^{--} сухой остаток (для контроля анализа). Данные анализа выражаются в мг-экв на 100 г образца. Полученные результаты пересчитывают на состав гипотетических солей (в %) или же оставляют в миллиграмм-эквивалентной форме

и затем обрабатывают графически с целью наглядного изображения степени засоленности пород. Способ пересчета данных анализа вытяжек и выжимок на солевой состав покажем на конкретном примере.

Пример. Пересчитать анализ вытяжки (выжимки), имеющей следующий состав:

Na ⁺ . . . 31,5 мг-экв на 100 г образца	Cl ['] . . . 34,2 мг-экв на 100 г образца
Ca ⁺⁺ . . . 9,3 " " 100 " "	SO ₄ ^{''} . . . 12,2 " " 100 " "
Mg ⁺⁺ . . . 6,4 " " 100 " "	HCO ₃ ['] . . . 0,7 " " 100 " "
Σ . . . 47,2 мг-экв на 100 г образца	Σ . . . 47,2 мг-экв на 100 г образца

1. Комбинируем соли по принципу их растворимости, начиная с наименее растворимых



Ca(HCO₃)₂ — 0,7 мг-экв (так как содержание HCO₃' составляет 0,7 мг-экв),

CaSO₄ — 8,6 мг-экв (так как от Ca(HCO₃)₂ останется 8,6 мг-экв Ca⁺⁺),

MgSO₄ — 3,6 мг-экв (так как от CaSO₄ останется 3,6 мг-экв SO₄''),

MgCl₂ — 2,8 мг-экв (так как от MgSO₄ останется 2,8 мг-экв Mg⁺⁺),

NaCl — 31,5 мг-экв (так как от MgCl₂ останется 31,5 мг-экв Cl' и столько же в пробе Na⁺).

2. Пересчитаем количества миллиграмм-эквивалентов солей на 100 г образца в миллиграммы. С этой целью умножим миллиграмм-эквиваленты солей на их эквивалентные веса, взяв эти веса из табл. 13.

Таблица 13

Наименование соли	Эквивалентный вес	Наименование соли	Эквивалентный вес
CaCO ₃	50,04	CaSO ₄	68,08
MgCO ₃	42,16	MgSO ₄	60,2
Na ₂ CO ₃	53,0	Na ₂ SO ₄	71,03
Ca(HCO ₃) ₂	81,06	CaCl ₂	55,5
Mg(HCO ₃) ₂	73,18	MgCl ₂	47,6
NaHCO ₃	84,02	NaCl	58,45

$$\begin{aligned}
\text{Ca(HCO}_3)_2 \text{ в мг/100 г} &= 0,7 \times 81,06 = 56,7 \text{ мг} \\
\text{CaSO}_4 \text{ в мг/100 г} &= 8,6 \times 68,08 = 585,5 \text{ мг} \\
\text{MgSO}_4 \text{ в мг/100 г} &= 3,6 \times 60,2 = 216,7 \text{ мг} \\
\text{MgCl}_2 \text{ в мг/100 г} &= 2,8 \times 47,6 = 133,3 \text{ мг} \\
\text{NaCl в мг/100 г} &= 31,5 \times 58,45 = 1841,2 \text{ мг}.
\end{aligned}$$

3. Превратим миллиграммы на 100 г образца в граммы или, что то же самое, в проценты. С этой целью величины, найденные в пункте 2, разделим на 1000. Состав вытяжки (в %) гипотетических солей получится следующий:

Ca (HCO ₃) ₂	0,057%
CaSO ₄	0,586
MgSO ₄	0,217
MgCl ₂	0,133
NaCl	1,341

Σ солей 2,834%

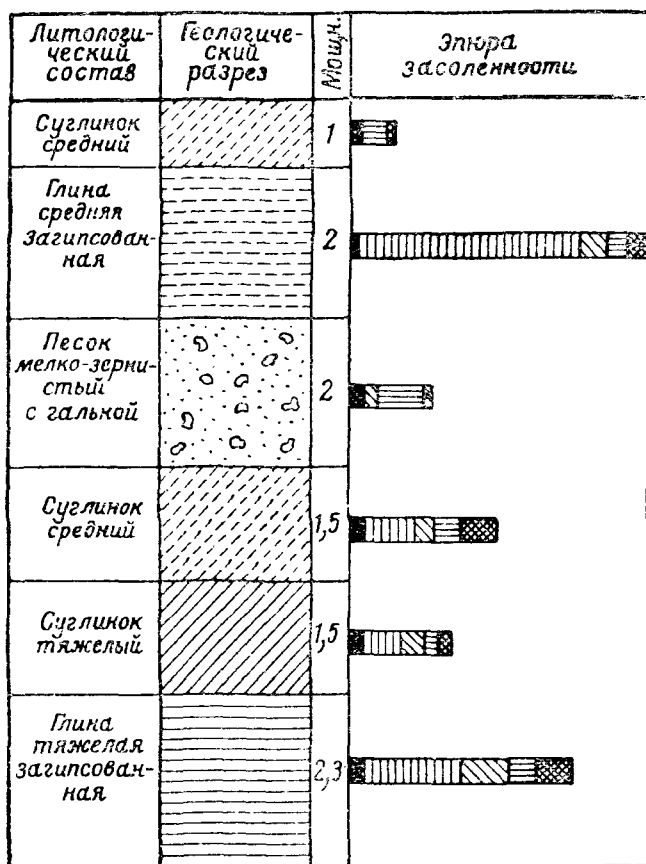
Построение эпюр засоленности

Графическая обработка данных анализа вытяжек (выжимок) производится с целью наглядного изображения степени засоленности пород и ее изменения по разрезу, а также солевого состава вытяжки (выжимки). Эпюры засоленности строятся по-разному, в зависимости от того, каким способом отбирались образцы для анализа (точечным или бороздовым), и от того, в какой форме выражен анализ — в миллиграмм-эквивалентной или солевой.

1. Построение эпюр засоленности при точечном отборе образцов: а) в соответствующем масштабе вычерчивается литологическая (или стратиграфическая) колонка по разрезу пород, образцы которых подвергались изучению; б) против центра каждой литологической разности разреза на горизонтальных полосках шириной до 0,5—1 см, проведенных параллельно основанию колонки, откладываются в масштабе количества солей (в %). Сначала откладываются соли гидрокарбонатные, затем сульфатные, затем хлоридные; по катионам сначала кальциевые, затем магниевые, затем натриевые. Каждая из солей изображается определенным условным знаком. Если есть возможность для условного знака применить и краску и штриховку, то рекомендуется гидрокарбонатные соли изображать голубым цветом, сульфатные желтым, хлоридные красным. Различным направлением штриховки показывать кальциевые, магниевые и натриевые соли (рис. 50).

2. Построение эпюр засоленности при бороздовом отборе образцов: а) в соответствующем масштабе вычерчивается литологическая или стратиграфическая колонка по разрезу пород; б) против центра каждой литологической разности разреза на

горизонтальных осях, проведенных параллельно основанию колонки, откладывается в масштабе количество солей в том же порядке и теми же условными знаками, как и при построении



Масштаб: 1 см — 0,2%



Рис. 50. Эпюра засоленности пород (при „точечном“ отборе образцов).

1 — $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$; 2 — CaSO_4 ; 3 — MgSO_4 ; 4 — Na_2SO_4 ; 5 — NaCl .

эпюр, описанном в пункте 1. Затем точки, отвечающие содержанию одноименных солей, соединяются по всему разрезу ломаными линиями. Площади, ограниченные ломаными линиями, закрашиваются и штрихуются в соответствии с выбранными условными знаками для каждой соли. Если какая-либо из солей, имевшаяся в образцах одной части разреза, отсутствует в другой, соль эту на эпюре следует выклинить (рис. 51).

3. Когда анализы вытяжек выражены в миллиграмм-эквивалентной форме, эпюру засоленности рекомендуется строить несколько по-иному. На горизонтальных осях против центра каждой литологической разности откладывается сначала HCO_3' , затем SO_4'' , затем Cl' . Полученные точки для каждого аниона соединяются между собой ломаными линиями. Площади между ломаными линиями закрашиваются условными знаками для HCO_3' , SO_4'' и Cl' . Содержание катионов откладывается, начиная от тех же точек на горизонтальных линиях, от которых откладывался ион HCO_3' : сначала Ca'' , затем Mg'' , затем Na'' . Ломаными линиями соединяется и штриховкой закрашивается только участок, отвечающий содержанию магния. Ясно, что слева от него будет располагаться площадь, отвечающая содержанию Ca'' справа — Na' , так как в правильно выполненном и верно пересчитанном анализе сумма эквивалентов анионов равна сумме эквивалентов катионов (рис. 52).

СОСТАВЛЕНИЕ ГИДРОХИМИЧЕСКИХ КАРТ И ПРОФИЛЕЙ

Гидрохимические карты и профили составляются для характеристики распространения вод того или иного химического типа и степени минерализации по всей площади исследованного района и по вертикали разреза имеющих в пределах района водоносных горизонтов.

Гидрохимические карты

Основой для гидрохимических карт служат карты геологические и структурные. Иногда в качестве основы используются карты геоморфологические и топографические.

Различают: а) Обзорные мелкомасштабные гидрохимические карты, отражающие особенности химического состава подземных вод по их площадному распространению и вертикали разреза для целых артезианских бассейнов и складчатых областей или отдельных частей их; б) карты водоносных горизонтов, характеризующие химический состав вод в пределах одного или нескольких водоносных горизонтов.

Обзорные карты. Известно, что в разрезе артезианских бассейнов и складчатых областей существует закономерная смена величины минерализации, газового и химического состава подземных вод как по вертикали, так и от окраинных участков к внутренним областям. В зависимости от многих факторов гидрохимический разрез и план каждого артезианского бассейна и складчатой области носят свои индивидуальные особенности. В вертикальном разрезе различных артезианских бассейнов можно выделить по гидрохимическому строению от одной до нескольких гидрохимических зон, последовательно сменяющих одна другую с глубиной. Эта «вертикальная» гидрохимическая

зональность положена Н. И. Толстихиным и И. К. Зайцевым (1955) в основу при составлении мелкомасштабных обзорных гидрохимических карт крупных регионов. Авторы указывают, что в качестве критерия для выделения гидрохимических зон в артезианских бассейнах могут быть приняты различные показатели, что зависит от степени изученности бассейна, масштаба карты, целевого назначения гидрохимических исследований и т. д. В качестве показателей могут быть приняты: минерализация воды, химический и газовый состав подземных вод, бактериальное их население, содержание микрокомпонентов и т. п. Под гидрохимической зоной Н. И. Толстихин и И. К. Зайцев понимают: «часть артезианского бассейна, относительно однородную по гидрохимическому строению, в пределах которой принятый за основу выделения зон гидрохимический показатель или их совокупность изменяются в сравнительно узких условно устанавливаемых пределах». Наиболее рационально в качестве главного показателя для выделения гидрохимической зоны принимать величину минерализации воды, так как эта величина в первом приближении дает и общее представление о гидрохимическом облике воды (по преобладающим компонентам).

В разрезе артезианских бассейнов СССР Н. И. Толстихин и И. К. Зайцев различают следующие гидрохимические зоны:

1. Зона *а* — воды пресные, с минерализацией < 1 г/л, преимущественно гидрокарбонатно-кальциевые.

2. Зона *б* — воды солоноватые, с минерализацией от 1 до 10 г/кг, преимущественно гидрокарбонатно-натриевые и сульфатно-кальциевые.

3. Зона *в* — воды соленые, с минерализацией от 10 до 50 г/кг, преимущественно сульфатно-натриевые и хлоридно-натриевые.

4. Зона *г* — воды рассольные, с минерализацией > 50 г/кг, хлоридно-натриевые и хлоридно-кальциевые по составу.

Различные сочетания гидрохимических зон в разрезе, прослеживающихся по площади данного артезианского бассейна, позволяют выделять в его пределах гидрохимические пояса. Под гидрохимическим поясом Н. И. Толстихин и И. К. Зайцев понимают «такую часть бассейна, для которой характерно развитие от поверхности до фундамента одного и того же типа гидрохимического разреза, представленного одной или последовательно залегающими одна над другой несколькими гидрохимическими зонами». Гидрохимические пояса могут быть в вертикальном разрезе одно-, двух-, трех- и четырехзональными. От окраин бассейнов к внутренним частям их происходит закономерная смена одного пояса вторым, третьим, четвертым и т. д. Количество гидрохимических зон обычно возрастает от периферии в направлении к центру бассейна.

Построение обзорных гидрохимических карт производится следующим образом: на контурные карты региона наносятся

сплошной линией границы между отдельными артезианскими бассейнами или границы данного бассейна. Фактический материал по скважинам, позволивший установить зональность и выявить гидрохимические пояса, изображается в виде круга-диаграммы, помещенного в точку расположения скважины. В этом круге, по секторам, условным знаком (цветом или соответ-

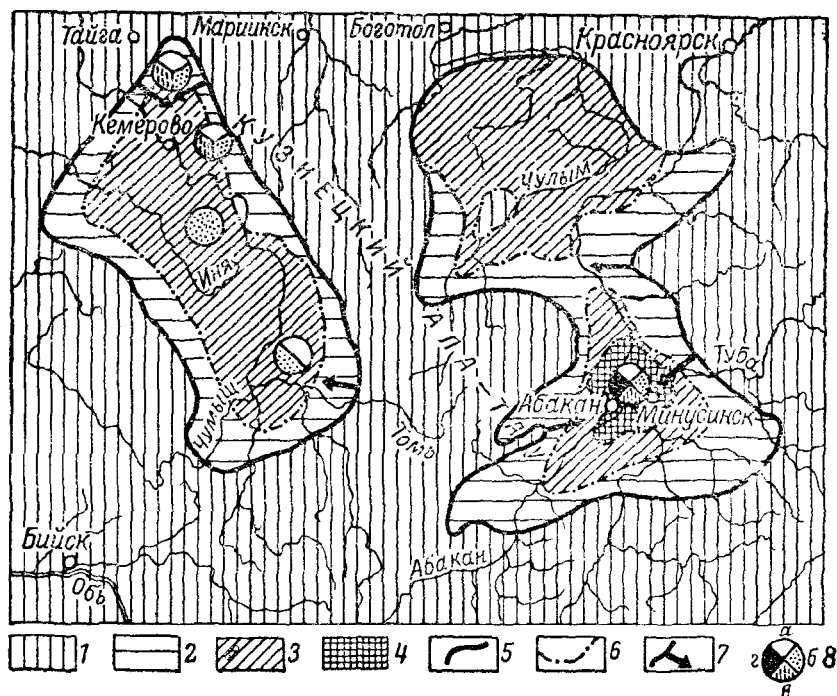


Рис. 53. Гидрохимическая карта артезианского бассейна (по Н. И. Толстихину и И. К. Зайцеву).

1 — однозональный гидрохимический пояс (зона а); 2 — двухзональный гидрохимический пояс (зоны а, б); 3 — трехзональный гидрохимический пояс (зоны а, б, в); 4 — четырехзональный гидрохимический пояс (зоны а, б, в, г); 5 — граница между складчатыми областями и межгорными бассейнами; 6 — граница гидрохимических поясов; 7 — направление движения подземных вод; 8 — гидрохимические зоны, вскрытые скважиной.
а — зона с минерализацией вод до 1 г/л; б — зона с минерализацией вод 1–10 г/кг; в — зона с минерализацией вод ~ 10–50 г/кг; г — зона с минерализацией вод более 50 г/кг.

ствующей штриховкой) изображаются гидрохимические зоны подземных вод, пройденные скважиной (рис. 53). Пунктирными линиями в пределах контура бассейна ограничиваются пояса, каждый из которых закрашивается или штрихуется определенным условным знаком в зависимости от того, является ли пояс одно-, двух-, трех- и т. д. зональным. Особой штриховкой или другим каким-либо знаком показываются участки подземных вод, которые имеют народнохозяйственное значение, так как содер-

жат какие-либо практически ценные компоненты в своем составе (например, J, Br, B, CaCl_2 , NaCl и т. д.).

Построение гидрохимических карт, основанных на принципах, выдвинутых Н. И. Толстихиным и И. К. Зайцевым, стало возможным в СССР в связи с широким развитием буровых работ на территории Союза. Для артезианских бассейнов и горно-складчатых областей СССР такого рода карта в масштабе 1:5 000 000 построена коллективом авторов ВСЕГЕИ (1958 г.).

Карты отдельных водоносных горизонтов. Содержание этих карт и способы их построения в значительной мере зависят от стоящих перед исследователем целей и от качества и количества имеющегося гидрохимического и гидрогеологического материала.

1. Наиболее распространенным типом карт отдельных водоносных горизонтов являются карты, строящиеся на основе геологической карты района исследований, в пределах которого подземные воды охарактеризованы по данным неглубоких скважин, колодцев и родников. Обычно все эти водопункты дают возможность составить гидрохимическую карту верхней гидродинамической зоны. Выделение водоносных горизонтов на такой карте производится по литолого-стратиграфическому принципу, а контуры гидрохимических «полей» или совмещаются с контурами стратиграфических комплексов геологической карты, если каждый из стратиграфических комплексов отличается особым химическим составом приуроченных к нему подземных вод, или секут эти контуры, или объединяют несколько стратиграфических комплексов, если воды в них оказываются близкими по своему химическому составу.

В основу выделения «поля» кладется какой-либо из показателей химического состава воды или комплекс этих показателей, наиболее типичных для данного района. Чаще всего «поля» выделяются по величине минерализации вод, которая разбивается на соответствующие интервалы, например: < 1 г/л; 1—3 г/л; 3—5 г/л; 5—10 г/л; 10—35 г/л; 35—50 г/л; 50—100 г/л; > 100 г/л.

Каждому из интервалов присваивается определенный условный знак — штриховка или цвет, которым закрашиваются площади на карте, ограничивающие то или иное гидрохимическое поле. Если имеется возможность при составлении гидрохимической карты пользоваться цветной раскраской, то в пределах «поля», закрашенного определенным цветом, целесообразно показать штриховкой химический тип воды, найденный или по преобладающим компонентам или по специфическим компонентам (в зависимости от выбранной классификации).

Фактический материал по химическому составу вод на карте гидрохимических «полей» изображается при помощи циклограмм, помещенных в точке расположения опробованных водопунктов (рис. 54). Диаметр круга циклограммы в опреде-

ленном масштабе показывается величина минерализации воды. Круг разделяется на два concentрических круга. Во внутреннем откладываются (в экв.%) анионы слева направо от горизонтального диаметра, последовательно HCO_3' , SO_4'' , Cl' ; во внешнем круге, также слева направо, катионы — Ca'' , Mg'' , $\text{Na}^+ + \text{K}^+$.

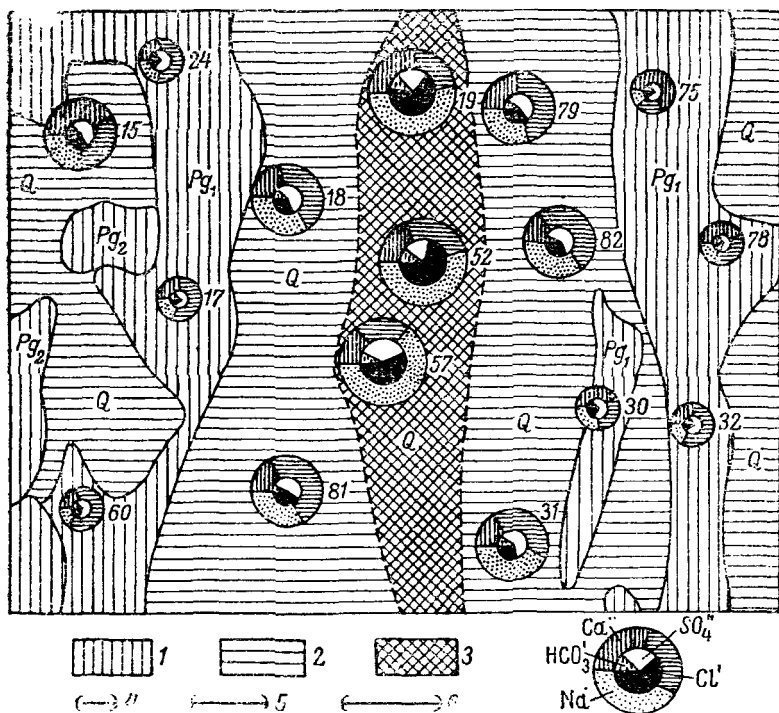


Рис. 54. Карта гидрохимических полей.

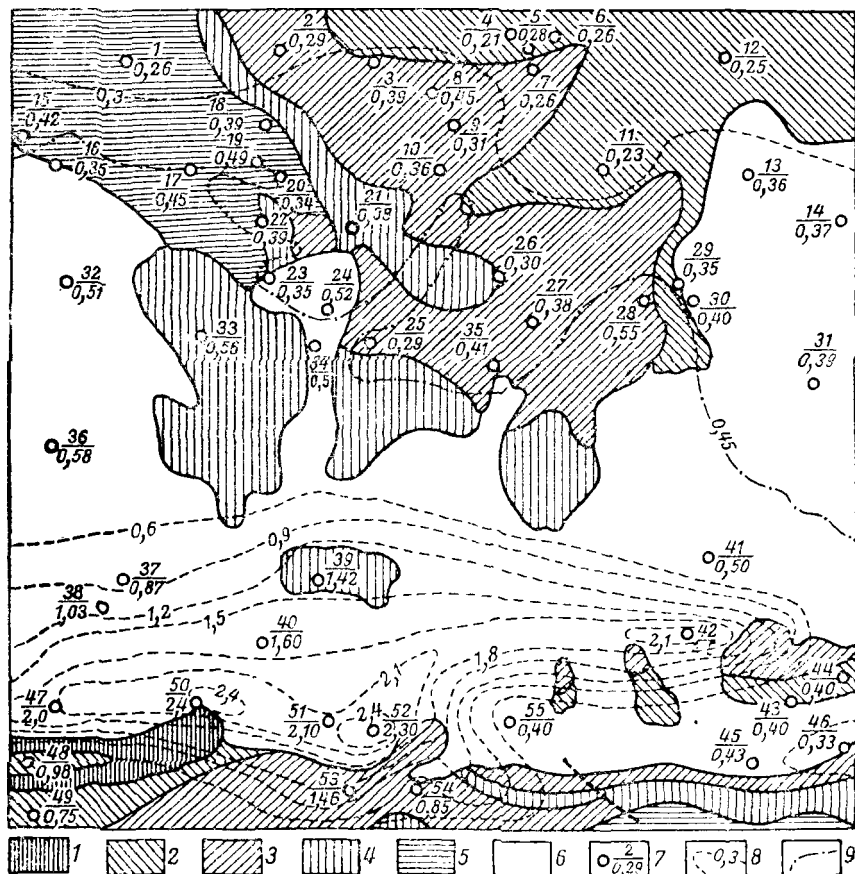
1, 4 — минерализация 1–5 г/кг; 2, 5 — минерализация 5–10 г/кг; 3, 6 — минерализация более 10 г/кг.

Анионы и катионы на циклограммах штрихуются или раскрашиваются в различный цвет. Справа от циклограммы записывается номер источника, колодца или скважины.

Часто карты гидрохимических «полей» и фактического материала в циклограммах строятся отдельно. При этом на карте гидрохимических «полей» водопункты показываются общепринятыми условными знаками для родников, колодцев, скважин, справа от которых записывается в виде дроби номер водопункта (в числителе) и величина минерализации (в знаменателе).

В том случае, когда по каждому водоносному горизонту опробованные водопункты более или менее равномерно распределены по площади водоносного горизонта, изменение минерали-

зации подземных вод можно изобразить в виде изолиний, т. е. линий равной минерализации (рис. 55). Интервалы между изолиниями берутся в зависимости от колебания общего содержания солей через 0,1, 0,5, 1 г/л и т. д.



иному водоносному горизонту. В этом случае строится ряд последовательных гидрохимических карт, отражающих характер изменения химического состава вод во времени. Их рекомендуется строить в изолиниях, отражая при помощи изолиний величину минерализации воды и другие какие-либо компоненты химического состава воды (например, Cl' , SO_4'' , общую жесткость и т. д.).

2. К составлению гидрохимических карт-срезов прибегают в том случае, когда в пределах исследованного района имеются данные, отражающие состав подземных вод не только верхней гидродинамической зоны, но и других более глубоких зон (по материалам глубоких скважин). Такие карты обычно бывают крупномасштабными и строятся на основе структурных геологических карт, на которых кровля или подошва водоносного горизонта изображена в изолиниях. Карты-срезы для данного района могут быть единичными, отражающими химический состав какого-либо одного водоносного горизонта, представляющего наибольший как практический, так и теоретический интерес. Если же в распоряжении исследователя имеются достаточно подробные материалы по химическому составу вод, характеризующие серию водоносных горизонтов района, и есть соответствующие структурные карты для каждого из них, строится несколько гидрохимических карт-срезов. Принцип построения карт-срезов аналогичен описанному в пункте 1. Фактический материал наносится в виде циклограмм, «поля» выделяются по величине минерализации, а в пределах «поля» химические типы вод показываются тем или иным условным знаком. Рациональнее на картах-срезах минерализацию и количество компонентов изображать изолиниями, что даст возможность выявить зависимость в изменении химического состава вод от структурных особенностей залегания водовмещающих пород.

Построение карт-срезов возможно также и при отсутствии служащих в качестве основы структурных карт. В районах с горизонтальным или близким к нему залеганием пластов карты-срезы составляются для различных гипсометрических уровней по вертикали разреза пород данной водовмещающей толщи и дают возможность наглядно изобразить изменение химического состава вод по площади распространения водоносного горизонта на различных глубинах. Наиболее часто такие карты-срезы строятся в изолиниях.

3. К построению карт специального назначения прибегают в том случае, когда ставится задача выявления закономерностей в изменении абсолютных и относительных содержаний ценных в народнохозяйственном отношении компонентов химического состава воды (например, иода, брома, бора и др.) или закономерностей в изменении некоторых коэффициентов (например, $\frac{\text{SO}_4}{\text{SO}_4 + \text{Cl}}$; $\frac{\text{Cl}}{\text{Br}}$; $\frac{\text{Br}}{\text{J}}$; $\frac{\text{Na}}{\text{Cl}}$; $\frac{\text{Cl} - \text{Na}}{\text{Mg}}$; $\frac{\text{Na} - \text{Cl}}{\text{SO}_4}$ и т. д.)

Для составления таких карт необходимо большое количество опробованных точек, для которых должны быть выполнены полные анализы проб воды (с определением микрокомпонентов). Карты эти строятся на геологических, структурных, топографических, гипсометрических и т. д. картах и могут быть как картами-срезами, так и картами, отражающими состав вод верхней гидродинамической зоны. Величины абсолютных и от-

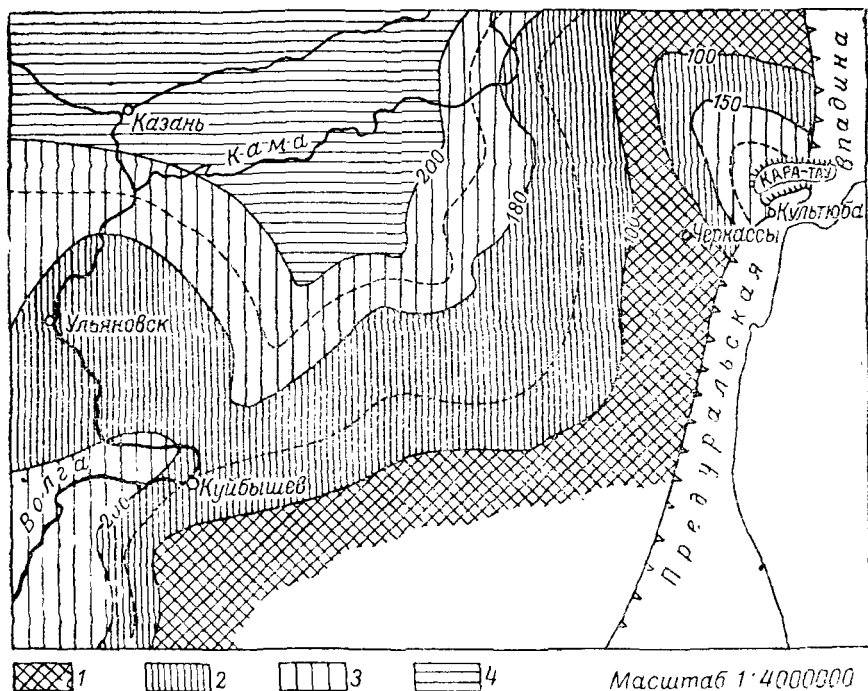


Рис. 56. Гидрохимическая карта в изолиниях величин $\frac{Cl}{Bg}$.

1 — величина $\frac{Cl}{Bg} < 100$; 2 — величина $\frac{Cl}{Bg} - 100 - 150$; 3 — величина $\frac{Cl}{Bg} - 150 - 200$;
4 — величина $\frac{Cl}{Bg} > 200$.

носительных содержаний микрокомпонентов и коэффициентов наносятся на карты в изолиниях. Интервалы между изолиниями берутся в зависимости от колебания изображаемых величин. Пример карты в изолиниях изменения хлор-бромного коэффициента в подземных водах верхнего девона Волго-Уральской нефтеносной области изображен на рис. 56 (по В. А. Кротовой).

Гидрохимические профили

Основой для гидрохимических профилей служат профили геологические, реже — гипсометрические. Так же, как и для

гидрохимических карт, содержание профилей и способы их построения зависят от стоящих перед исследователем целей и от качества и количества имеющегося гидрогеологического и гидрохимического материала. Можно перечислить следующие способы построения гидрохимических профилей.

1. К картам мелкомасштабным обзорным, отражающим гидрохимические особенности артезианских бассейнов или их отдельных участков, составляются профили, в основу которых кладется принцип выделения гидрохимических зон по вертикали разреза (по способу Н. И. Толстухина и Зайцева — зоны а, б, в и г). Контуры зон наносятся на геологические профили бассейна. В пределах контуров соответствующим условным знаком (таким же, как эти зоны показаны на циклограммах гидрохимической карты) закрашиваются или заштриховываются участки распространения вод данной зоны в вертикальном разрезе бассейна. Обычно на профилях показываются скважины, на них соответствующим знаком по разрезу — глубины опробования и величина минерализации воды (в виде дроби, справа от скважины, в числителе — глубина опробования, в знаменателе — минерализация воды).

2. К картам гидрохимическим, отражающим химический состав подземных вод верхней гидродинамической зоны, обычно составляются профили геологические, на которых для каждого водоносного горизонта или комплекса, выделенного по литолого-стратиграфическому принципу, в виде циклограмм изображается химический состав вод (рис. 57).

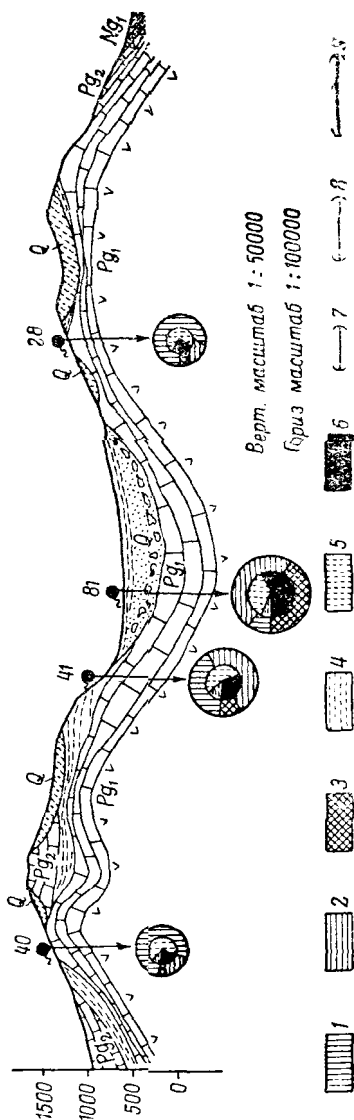


Рис. 57. Схематический гидрохимический профиль с циклограммами.

1 — Ca^{++} ; 2 — Mg^{++} ; 3 — Na^{+} ; 4 — HCO_3^{-} ; 5 — SO_4^{-} ; 6 — Cl^{-} ; 7 — минерализация 1–3 г/кг; 8 — минерализация 3–5 г/кг; 9 — минерализация 5–10 г/кг.

Циклограммы располагают над или под геологическим профилем и соединяют стрелками с соответствующими участками на профиле, где находится данный водопункт, приуроченный к определенному водоносному горизонту. Величина минерализации воды данного водопункта отражается диаметром круга циклограммы, а внутри нее способом описанным выше наносятся (в экв-%) содержания анионов и катионов.

Весьма наглядным для изображения гидрохимических особенностей вод верхней гидродинамической зоны вообще и

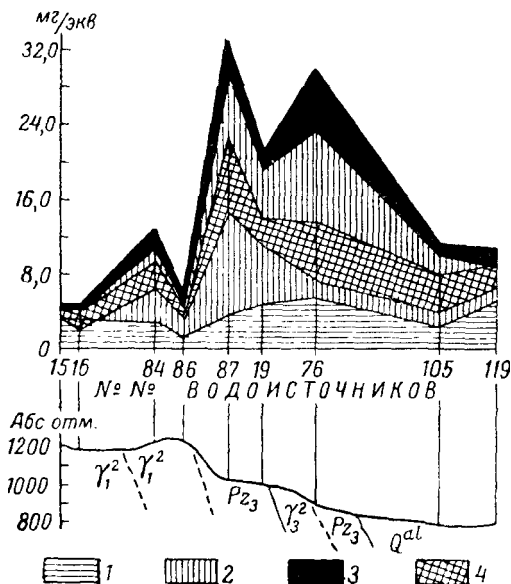


Рис. 58. Гидрохимический профиль по А. А. Бродскому.

1 — HCO_3' ; 2 — SO_4'' ; 3 — Cl' ; 4 — Mg'' .

грунтовых вод в частности является профиль, построенный по методике А. А. Бродского (предложенной автором в 1954 г.). Профиль этот строится над или под геологическим разрезом через исследуемый район. На горизонтальной линии профиля откладываются в соответствующем масштабе (в таком же, какой был выбран при построении геологического профиля) расстояния между попавшими на профиль водопунктами (рис. 58). В полученных на горизонтальной оси точках восстанавливаются перпендикуляры, на которых в определенном масштабе откладываются (в $мг-экв$) главные компоненты химического состава воды. Вначале откладывается количество анионов в следующем порядке: сразу от горизонтальной оси ион HCO_3' , затем

SO_4'' , затем Cl' . Полученные точки для каждого аниона соединяются друг с другом кривыми линиями. Площадь между горизонтальной линией и кривой HCO_3' заштриховывается или закрашивается условным обозначением для HCO_3' ; между кривыми HCO_3' и SO_4'' — условным обозначением для SO_4'' ; между кривыми SO_4'' и Cl' — условным обозначением для Cl' . Количество катионов откладывается от той же горизонтальной линии. Сначала — Ca'' , затем Mg'' , затем $\text{Na} + \text{K}'$. Для катионов штрихуется лишь только площадь, отвечающая содержанию Mg'' , так как из построения графика ясно, что ниже этой площади располагается площадь, отвечающая содержанию Ca'' , выше — $\text{Na} + \text{K}'$.

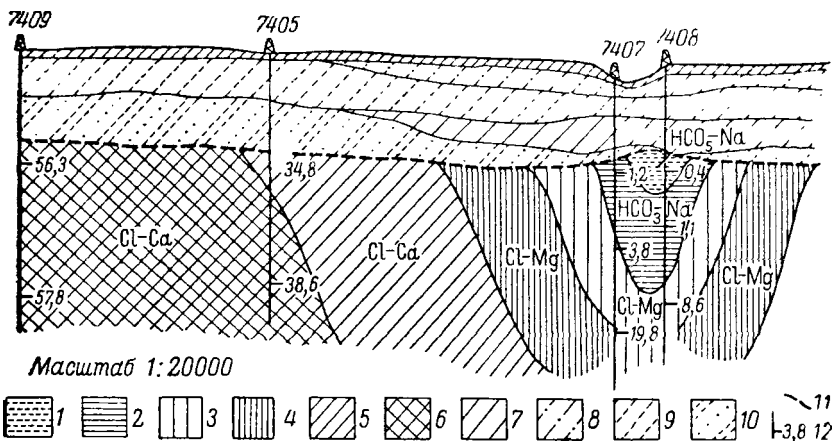


Рис. 59. Гидрохимический профиль.

1 — минерализация < 1 г/л; 2 — минерализация 1 — 3 г/кг; 3 — минерализация 3 — 10 г/кг; 4 — минерализация 10 — 35 г/кг; 5 — минерализация 35 — 50 г/кг; 6 — минерализация > 50 г/кг; 7 — суглинок тяжелый; 8 — суглинок легкий; 9 — суглинок средний; 10 — супесь тяжелая; 11 — уровень грунтовых вод; 12 — глубина отбора пробы и минерализация воды в г/кг.

Профиль, построенный по способу А. А. Бродского, позволяет наглядно устанавливать характер изменения величины минерализации по отдельным водопунктам (высота профиля в каждой точке дает представление об относительной величине минерализации), а также изменение в содержании основных анионов и катионов солевого состава воды.

3. В том случае, если для данного района имеется гидрохимический материал, позволяющий охарактеризовать химический состав вод различных гидродинамических зон района, составляются гидрохимические профили, отражающие изменение величины минерализации воды и других ее параметров по вертикали разреза пород. Контурь, ограничивающие друг от друга воды, минерализация которых лежит в том или ином интервале, наносятся на геологический профиль. Площади, огра-

ниченые контурами, закрашиваются или заштриховываются в соответствии с выбранным условным знаком для интервалов минерализации. Если для изображения минерализации применяется краска, то штриховкой могут быть показаны химические типы вод, определенные по выбранной исследователем классификации. Обычно на таких профилях показываются скважины,

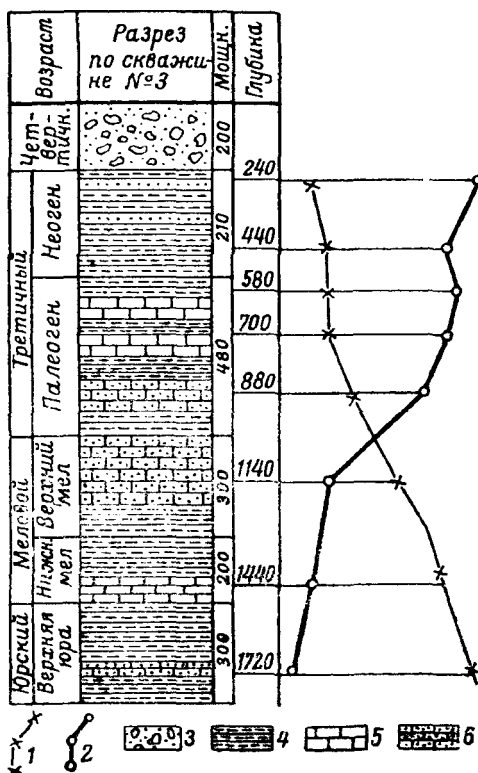


Рис. 60. Гидрохимические эпюры.

1 — линия величины $\frac{\text{Br}}{\text{J}}$; 2 — линия величины $\frac{\text{Cl}}{\text{Br}}$;

3 — пески и галечники; 4 — глинистые породы; 5 — известняки; 6 — песчаники.

на которых соответствующим знаком по разрезу наносятся глубины опробования и величины минерализации воды в виде дроби: в числителе — глубина опробования, в знаменателе — минерализация воды (рис. 59).

4. К построению гидрохимических профилей специального назначения прибегают в том случае, когда ставится задача выявления по вертикали разреза или по простиранию пород закономерностей в изменении абсолютных и относительных содер-

жаний некоторых компонентов (например, pH, Br, J, B, тяжелых металлов и т. д.) или величин характерных коэффициентов ($\frac{SO_4}{SO_4+Cl}$; $\frac{Cl}{Br}$; $\frac{Br}{J}$; $\frac{Na}{Cl}$ и т. д.). Такие профили, или их лучше

называть гидрохимическими эпюрами, строятся над или под геологическими профилями или разрезами по единичным скважинам. На этих эпюрах по горизонтальным осям (для геологических профилей) или по вертикальным (для единичных скважин) наносятся точки, соответствующие расположению водопунктов или интервалам, в которых произведено опробование. На перпендикулярах, восстановленных в точках расположения водопунктов (или интервалов водопроявлений), откладываются в соответствующем масштабе величины абсолютных и относительных содержаний интересующих исследователя компонентов или величины коэффициентов. Точки для одного и того же компонента соединяются кривыми линиями. Их раскрашивают в различный для каждого компонента цвет или обозначают различным характером линии (рис. 60). Такого рода гидрохимические эпюры позволяют выявлять общие закономерности в изменении компонентов и на фоне этих закономерностей устанавливать те или иные гидрохимические аномалии в поведении компонентов.

ГЛАВА ПЯТАЯ

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РЕАКТИВОВ

ВЕСОВОЙ АНАЛИЗ

1. *Определение* SiO_2 . Употребляются реактивы: HCl (концентрированная), HCl (1:1), HF (концентрированная), H_2SO_4 (1:1).

Приготовление HCl (1:1): слить вместе равные объемы (отмеривать цилиндром) HCl (концентрированной) и дистиллированной воды.

Приготовление H_2SO_4 (1:1): слить вместе равные объемы H_2SO_4 (концентрированной) и дистиллированной воды. Кислоту вливать в воду осторожно, по каплям, во избежание сильного разогрева жидкости и разбрызгивания ее.

2. *Определение* $\text{Al} + \text{Fe}$. Употребляются реактивы: HNO_3 (концентрированная), NH_4Cl (сухой), 10-процентный NH_4OH , 2-процентный NH_4Cl (или NH_4NO_3), 0,1-процентный раствор метилоранжа.

Приготовление 10-процентного NH_4OH : в литровую мерную колбу поместить 400 мл NH_4OH (концентрированного) и долить колбу до метки дистиллированной водой. Тщательно перемешать полученную смесь.

Приготовление 2-процентного NH_4Cl (или NH_4NO_3): в литровую мерную колбу поместить 20 г NH_4Cl (или NH_4NO_3), растворить его в небольшом количестве дистиллированной воды, долить колбу водой до метки и тщательно перемешать полученную смесь. Добавить туда 5—10 капель NH_4OH (концентрированного).

Приготовление 0,1-процентного раствора метилоранжа: в литровую мерную колбу поместить 1 г метилоранжа (сухого), растворить его в небольшом количестве дистиллированной воды, затем долить колбу водой до метки и тщательно перемешать полученную смесь.

3. *Определение* Ca^{++} . Употребляются реактивы: HCl (концентрированная), 4-процентный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (насыщен-

ный), 10-процентный NH_4OH , 0,1-процентный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, HCl (1:4).

Приготовление 4-процентного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$: поместить в литровую мерную колбу 40 г $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (сухого), растворить его при нагревании в небольшом количестве воды, охладить до комнатной температуры, а затем долить колбу водой до метки и тщательно перемешать полученную смесь.

Приготовление 10-процентного раствора NH_4OH : см. пункт 2.

Приготовление 0,1-процентного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$: поместить в литровую колбу 1 г $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (сухого), растворить его в небольшом количестве дистиллированной воды, затем долить колбу водой до метки и тщательно перемешать полученную смесь.

Приготовление HCl (1:4): слить вместе один объем HCl (концентрированной) и 4 объема дистиллированной воды.

4. *Определение Mg^{++}* . Употребляются реактивы: HCl (концентрированная), 10-процентный раствор Na_2HPO_4 , 10-процентный NH_4OH , 3-процентный NH_4OH , HCl (1:4).

Приготовление 10-процентного раствора Na_2HPO_4 : поместить в литровую мерную колбу 100 г Na_2HPO_4 (сухого), растворить его в небольшом количестве дистиллированной воды, затем долить колбу до метки водой и тщательно перемешать полученную смесь.

Приготовление 10-процентного NH_4OH : см. пункт 2.

Приготовление 3-процентного NH_4OH : поместить в литровую мерную колбу 130 мл NH_4OH (концентрированного) и долить колбу до метки дистиллированной водой. Тщательно перемешать полученную смесь.

Приготовление HCl (1:4): см. пункт 3.

5. *Определение $\text{Na}^+ + \text{K}^+$* . Употребляются реактив Шафготта, H_2SO_4 (1:1).

Приготовление реактива Шафготта: в двух-, трехлитровую колбу поместить 180 мл NH_4OH (концентрированного), 800 мл дистиллированной воды и 200 мл этилового спирта. Полученную смесь жидкостей насыщать (до прекращения растворения) химически чистым $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (сухой). Дать смеси отстояться в течение нескольких часов и затем отфильтровать ее от избытка $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и возможных загрязняющих примесей.

Приготовление H_2SO_4 (1:1): см. пункт 1.

6. *Определение SO_4^{--}* . Употребляются реактивы: HCl (концентрированная), 0,1-процентный раствор метилоранжа, 5-процентный раствор BaCl_2 .

Приготовление 0,1-процентного раствора метилоранжа: см. пункт 1.

Приготовление 5-процентного раствора BaCl_2 : поместить в литровую мерную колбу 50 г BaCl_2 (сухого), растворить его при нагревании в небольшом количестве дистиллированной

воды, затем долить колбу до метки водой и тщательно перемешать полученную смесь.

7. *Определение К⁺*. Употребляются реактивы: 15-процентная CH_3COOH , 30-процентный раствор кобальтигексанитрита $[\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]$.

Приготовление 15-процентной CH_3COOH : поместить в литровую мерную колбу 150 г ледяной уксусной кислоты, долить колбу до метки дистиллированной водой и тщательно перемешать полученную смесь.

Приготовление 30-процентного раствора $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$: а) поместить в мерную литровую колбу 300 г $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (сухого), растворить его в небольшом количестве воды, затем долить колбу до метки водой и тщательно перемешать полученную смесь. Раствор хранить в темном месте; б) поместить в двухлитровую колбу 300 г $\text{Co}(\text{NO}_2)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, растворить его примерно в 600 мл дистиллированной воды. В другой колбе растворить в 1000 мл воды 500 г NaNO_2 (сухого). Второй раствор прилить к первому, тщательно перемешать их, добавить туда 10 мл ледяной уксусной кислоты. Через сутки смесь отфильтровать от выпавшего осадка. Раствор хранить в темном месте.

ОБЪЕМНЫЙ АНАЛИЗ

8. *Определение Cl^-* . Употребляются реактивы: 0,05 н. раствор AgNO_3 , 10-процентный раствор K_2CrO_4 .

Приготовление 0,05 н. раствора AgNO_3 : поместить в литровую мерную колбу 8,49 г AgNO_3 , растворить его в небольшом количестве дистиллированной воды, затем долить колбу до метки водой и тщательно перемешать полученную смесь. Если раствор окажется мутноватым, его следует отфильтровать. Приготовленный раствор является приблизительно 0,05 н. Определение нормальности AgNO_3 производится по точно 0,05 н. раствору NaCl . Последний получают следующим образом: химически чистый NaCl поместить в стеклянный бюкс, поставить затем бюкс в муфель, где прогревать его в течение нескольких часов при температуре 500—600° до прекращения потрескивания (что укажет на полное удаление влаги из взятой соли). Обезвоженный NaCl охладить в эксикаторе, затем отвесить навеску точно 2,9227 г и растворить ее в мерной колбе в дистиллированной воде с последующим доведением объема до метки 1 л. Этот раствор является точно 0,05 н. Если навеска NaCl и объем мерной колбы были иные, то нормальность полученного раствора NaCl рассчитывается по формуле

$$N = \frac{a \cdot 1000}{58,454 \cdot V}.$$

где N — нормальность NaCl ; a — навеска NaCl ; V — объем колбы.

0,05 н. раствор NaCl можно также приготовить из фиксана. Содержимое ампулы фиксана (0,1 н. NaCl) переводят в двухлитровую мерную колбу, добавляют в нее дистиллированную воду до метки, затем полученную смесь тщательно перемешивают. Чтобы установить титр AgNO_3 по 0,05 н. раствору NaCl, следует: поместить 10 мл 0,05 н. NaCl в коническую колбу, добавить туда дистиллированной воды 40 мл (отмеривать мензуркой), прибавить 4 капли 10-процентного раствора K_2CrO_4 и титровать AgNO_3 до светло-бурой окраски раствора. Определение производится два раза и средняя величина принимается за результат. Нормальность раствора AgNO_3 вычисляется по формуле

$$N_1 = \frac{N \cdot V}{V_1},$$

где N_1 — нормальность AgNO_3 ; V_1 — объем AgNO_3 , израсходованный на титрование; N — нормальность NaCl; V — объем NaCl.

Приготовление 10-процентного раствора K_2CrO_4 : растворить 100 г K_2CrO_4 в небольшом количестве дистиллированной воды, добавить туда несколько капель AgNO_3 до появления слабого красно-бурого осадка. Оставить стоять на 1—2 дня, затем отфильтровать от осадка, перенести в литровую мерную колбу и добавить до метки в колбе дистиллированной воды. Смесь тщательно перемешать.

9. *Определение $\text{CO}_3^{''}$ и HCO_3' .* Употребляются реактивы: 1-процентный раствор фенолфталеина, 0,1-процентный раствор метилоранжа, 0,1 н. HCl.

Приготовление 1-процентного раствора фенолфталеина: поместить в литровую мерную колбу 10 г фенолфталеина, растворить его в 600 мл 96° этилового спирта, а затем довести дистиллированной водой раствор до метки в колбе и тщательно перемешать.

Приготовление 0,1-процентного раствора метилоранжа: см. пункт 1.

Приготовление 0,1 н. HCl: поместить в мерную литровую колбу 8,1 мл HCl (концентрированной, с удельным весом 1,19), добавить до метки дистиллированной воды и тщательно перемешать. Приготовленный раствор будет приблизительно 0,1 н. Нормальность HCl устанавливается по раствору буры — $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. С этой целью химически чистую буру перекристаллизовывают три раза. При последней кристаллизации кристаллы должны образовываться при температуре не выше 50° С. Выпавшие кристаллы отсасываются на воронке Бюхнера, затем их сушат на воздухе между листами фильтровальной бумаги в течение 2—3 дней. Для приготовления точно 0,1 н. раствора буры следует отвесить 19,07 г ее и поместить в мерную литровую колбу. Налить в нее примерно на $\frac{2}{3}$ объема горячую ди-

стиллированную воду и, взбалтывая смесь, добиться полного растворения буры. Затем охладить раствор до комнатной температуры, долить колбу водой до метки и тщательно перемешать. Если вес навески и объем колбы иные, то нормальность полученного раствора буры рассчитывается по формуле

$$N = \frac{a \cdot 1000}{19,0717 \cdot V},$$

где N — нормальность раствора буры; a — вес навески буры; V — объем колбы.

Для установления титра HCl по буре необходимо: поместить 20 мл раствора буры в коническую колбу, добавить туда 1—2 капли 0,1-процентного раствора метилоранжа и титровать HCl до перехода желтой окраски раствора в персиковую. Определение повторить, взяв средний результат. Расчет производится по формуле

$$N_1 = \frac{V \cdot N}{V_1},$$

где N_1 — нормальность HCl ; V_1 — объем HCl , израсходованный на титрование; N — нормальность раствора буры; V — объем буры.

0,1 н. раствор HCl можно также приготовить из фиксаля. Содержимое ампулы фиксаля переводят в литровую мерную колбу, добавляют в нее дистиллированную воду до метки в колбе, затем полученную смесь тщательно перемешивают.

10. *Определение окисляемости* (в кислой среде, в щелочной и с иодометрическим концом). Употребляются реактивы: H_2SO_4 (1:3), KMnO_4 с титром 0,1 мг O_2 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ с титром 0,1 мг O_2 , 50-процентный раствор NaOH , 30-процентный раствор NaOH , KJ (сухой), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с титром 0,1 мг O_2 , 0,5-процентный раствор крахмала.

Приготовление H_2SO_4 (1:3): слить вместе один объем H_2SO_4 (концентрированной) и 3 объема дистиллированной воды. Кислоту вливать в воду осторожно, по каплям, во избежание сильного разогрева жидкости и разбрызгивания ее.

Приготовление $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ с титром 0,1 мг O_2 : химически чистый $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ высушить до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 180°C . Отвесить точно 8,375 г, поместить его в мерную литровую колбу, растворить в небольшом количестве дистиллированной воды и довести затем водой до метки в колбе. Тщательно перемешать. Полученный раствор имеет титр 1 мг O_2 (запасной раствор). Рабочий раствор $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ с титром 0,1 мг O_2 (он может храниться не более 2—3 дней) готовится разбавлением запасного раствора. С этой целью 100 мл запасного раствора следует поместить в мерную литровую колбу и долить до метки дистиллированной водой.

Приготовление KMnO_4 с титром 0,1 мг O_2 : навеску с 3,95 г KMnO_4 поместить в литровую колбу, растворить ее в небольшом

количестве дистиллированной воды, затем довести водой до метки и тщательно перемешать. Титр такого раствора будет приблизительно 1 мг O_2 (запасной раствор). Рабочий раствор $KMnO_4$ с титром 0,1 мг O_2 готовится разбавлением запасного раствора. С этой целью 100 мл запасного раствора следует поместить в литровую мерную колбу, долить до метки дистиллированной водой и тщательно перемешать. Титр такого раствора будет приблизительно 0,1 мг O_2 . Для точного определения титра (его следует устанавливать всякий раз в день работы) необходимо: налить из бюретки в коническую колбу 10 мл $Na_2C_2O_4$ с титром 0,1 мг O_2 , добавить 5 мл H_2SO_4 (1:3), нагреть почти до кипения и оттитровать горячий раствор при помощи приготовленного разбавленного $KMnO_4$ до слабо-розовой не исчезающей окраски. Вычисление поправочной величины k (число, показывающее, во сколько раз титр $Na_2C_2O_4$ по кислороду больше или меньше титра $KMnO_4$ по кислороду) производится по формуле

$$k = \frac{10}{n} ,$$

где n — число миллилитров $KMnO_4$, израсходованного на титрование 10 мл $Na_2C_2O_4$.

Приготовление 50-процентного раствора $NaOH$: растворить 500 г химически чистого $NaOH$ в небольшом количестве дистиллированной воды (предварительно $NaOH$ следует очистить от налета соды с поверхности обмыванием дистиллированной водой). Раствор перелить в литровую мерную колбу, долить до метки водой и тщательно перемешать. Если раствор получился мутный, его следует профильтровать через стеклянную вату.

Приготовление 0,5-процентного раствора крахмала: отвесить на технических весах 5 г растворимого крахмала, поместить его в фарфоровую ступку и тщательно растереть его с несколькими миллилитрами холодной воды. Полученную пасту влить в 1000 мл кипящей воды и кипятить еще около двух минут (пока раствор не станет прозрачным). Фильтровать в горячем виде. Нужно иметь в виду, что растворы крахмала являются прекрасной питательной средой для микроорганизмов и поэтому очень скоро портятся. Более устойчивый раствор крахмала можно получить, прибавляя к нему (в момент приготовления) несколько миллиграммов HgJ_2 .

11. *Определение бора.* Употребляются реактивы: 0,1 н. HCl , 0,05 н. $NaOH$, буферная смесь, 0,4-процентный раствор метилрот, раствор инвертного сахара (или сухой маннит).

Приготовление 0,05 н. $NaOH$: 2 г химически чистого $NaOH$, предварительно обмытого дистиллированной водой от соды, растворить в небольшом количестве воды, перенести в литровую мерную колбу и долить колбу до метки дистиллированной водой, тщательно перемешать. Полученный раствор $NaOH$ будет

приблизительно 0,05 н. Для определения его нормальности необходимо: поместить в коническую колбу 20 мл раствора NaOH, добавить туда 1—2 капли 0,1-процентного раствора метилоранжа и титровать HCl (известной нормальности) до перехода желтой окраски раствора в персиковую. Определение нужно повторить и взять среднюю величину. Расчет производится по формуле

$$N_1 = \frac{N \cdot V}{V_1},$$

где N_1 — нормальность NaOH; V_1 — объем NaOH, взятый для титрования; N — нормальность HCl; V — объем HCl, пошедший на титрование.

Приготовление 1-процентного раствора фенолфталеина: см. пункт 9.

Приготовление 0,1 н. раствора HCl: см. пункт 9.

Приготовление буферной смеси: употребляется борно-боратный буфер, состоящий из растворов буры и борной кислоты. Для получения одного литра буферной смеси с pH около 7,6 необходимо слить 150 мл $1/20$ -молярного раствора буры и 850 мл 0,2-молярного раствора борной кислоты. $1/20$ -молярный раствор буры приготавливается следующим образом: продажную буру нужно перекристаллизовать так, как это описано в пункте 9. Отвесить 19,108 г буры, поместить ее в мерную литровую колбу, растворить в небольшом количестве горячей дистиллированной воды, охладить до комнатной температуры, долить до метки водой и тщательно перемешать. 0,2-молярный раствор борной кислоты приготавливается следующим образом: борную кислоту необходимо очистить повторной кристаллизацией, высушить между листами фильтровальной бумаги и затем до постоянного веса над CaCl_2 . Навеску 12,405 г борной кислоты поместить в литровую колбу, добавить туда 2,925 г химически чистого NaCl, растворить смесь в небольшом количестве дистиллированной воды, а затем довести раствор до метки и тщательно перемешать.

Приготовление 0,4-процентного раствора метилрот: 4 г метилрот поместить в литровую мерную колбу, растворить его в 20-процентном этиловом спирте, затем долить колбу тем же спиртом до метки и тщательно перемешать.

Приготовление инвертного сахара: 600 г сахара (рафинал или сахароза) растворить в 200 мл свежeproкипяченной дистиллированной воды, не содержащей CO_2 , и осторожно нагревать до полного растворения сахара и просветления раствора. Кипялить раствор не следует, так как он может окраситься в желтый цвет. Если раствор не вполне прозрачен, его нужно быстро отфильтровать через стеклянную вату. Затем раствор осторожно нагреть почти до кипения, прибавить к нему 5 мл 3 н. HCl, сильно взбалтывать в течение одной-двух минут и добавить 300 мл

дистиллированной воды, к которой прибавлено 5 мл 3 н. NaOH. Количество щелочи должно быть точно эквивалентно прибавленной кислоте. Раствор необходимо тщательно перемешать и проверить его реакцию (по фенолфталеину). Если раствор не строго нейтрален по фенолфталеину, прибавить вычисленное количество HCl или NaOH.

12. *Определение J'*. Употребляются реактивы: H₂SO₄ (1:1), 0,5-процентный раствор NaNO₂, хлороформ. KJ (сухой) 0,5-процентный раствор крахмала, 0,01 н. раствор Na₂S₂O₃, 0,01 н. раствор J₂ (в KJ).

Приготовление H₂SO₄ (1:1): см. пункт 1.

Приготовление 0,5-процентного раствора NaNO₂: поместить в литровую мерную колбу 5 г NaNO₂ (сухого), растворить его в небольшом количестве дистиллированной воды, долить колбу водой до метки и тщательно перемешать.

Приготовление 0,5-процентного раствора крахмала: см. пункт 10.

Приготовление 0,01 н. раствора Na₂S₂O₃ · 5H₂O: продажный тиосульфат следует трижды перекристаллизовать для очистки, затем высушить до постоянного веса в эксикаторе над CaCl₂. Навеску в 2,5 г подготовленного вышеуказанным способом препарата поместить в литровую мерную колбу, растворить в небольшом количестве дистиллированной воды, долить до метки водой и тщательно перемешать. Приготовленный раствор будет приблизительно 0,01 н. Нормальность его устанавливается различными способами. Наиболее простым является способ установки по KMnO₄. С этой целью необходимо: в мерную колбу поместить 1—2 г химически чистого KJ, растворить его в очень малом количестве воды, прибавить 5 мл HCl (1:5) и 20 мл 0,01 н. KMnO₄ (точно отмерив его по бюретке). Затем титровать полученную смесь тиосульфатом до обесцвечивания раствора. Определение повторить, для расчета взять средний результат. Расчет производится по формуле

$$N_1 = \frac{N \cdot V}{V_1},$$

где N_1 — нормальность тиосульфата; V_1 — объем тиосульфата, израсходованный на титрование; N — нормальность KMnO₄; V — объем KMnO₄.

0,01 н. раствор тиосульфата можно приготовить также из фиксаналя.

Приготовление 0,01 н. раствора J₂ (в KJ): отвесить на технических весах 1,25 г продажного иода, растворить его в 25 мл 20-процентного раствора KJ. Перенести полученный раствор в мерную литровую колбу, долить до метки дистиллированной водой и тщательно перемешать.

Нормальность устанавливается по Na₂S₂O₃. С этой целью необходимо: в коническую колбу поместить 20 мл 0,01 н. рас-

твора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, прибавить к нему 1—2 мл 0,5-процентного раствора крахмала и титровать иодом до появления устойчивой синей окраски раствора. Определение повторить, для расчета взять средний результат. Расчет производится по формуле

$$N_1 = \frac{V \cdot N}{V_1},$$

где N_1 — нормальность иода; V_1 — объем иода, израсходованный на титрование; V — объем $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; N — нормальность $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

13. *Определение $\text{Br}' + \text{J}'$.* Употребляются реактивы: 0,1-процентный раствор метилоранжа, 0,2 н. H_2SO_4 , Na_2HPO_4 (сухой), гипохлорит калия, 20-процентный раствор HCOONa , KJ (сухой), 6 н. H_2SO_4 , 1-процентный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, 0,1 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

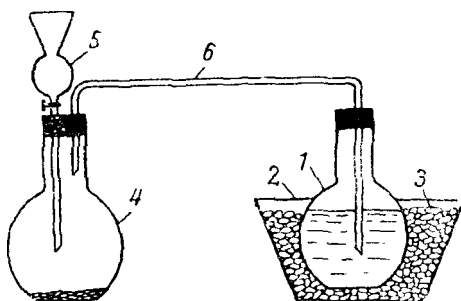


Рис. 61. Схема установки для получения гипохлорита.

1 — плоскодонная колба; 2 — оцинкованный таз;
3 — снег или лед; 4 — плоскодонная колба с KMnO_4 ;
5 — каплевая воронка с HCl ; 6 — стеклянная трубка.

Приготовление 1-процентного раствора метилоранжа: см. пункт 2.

Приготовление приблизительно 0,2 н. H_2SO_4 : в литровую мерную колбу влить наполовину ее дистиллированной воды и осторожно прибавить туда 5,4 мл H_2SO_4 (концентрированной, с удельным весом — 1,84). Затем долить колбу водой до метки и тщательно перемешать полученный раствор.

Приготовление гипохлорита: гипохлорит готовится насыщением раствора KOH свободным хлором. Хлор получают по реакции между KMnO_4 и концентрированной HCl . Для устойчивости гипохлорит должен содержать свободную щелочь с концентрацией 0,3 н. Для приготовления 1 л гипохлорита необходимо: взять 120 г KMnO_4 , поместить его в большую колбу, закрыть колбу пробкой, в отверстие пробки вставить каплевую воронку, налить в нее 400 мл HCl с удельным весом 1,19. В другую большую колбу налить 1 л 10-процентного раствора KOH , погрузить эту колбу в сосуд со льдом или снегом и до начала насыщения KOH хлором продержать колбу во льду около часа, чтобы температура в колбе дошла до 0°C . Затем, собрав схему

так, как это показано на рис. 61, приступать к насыщению, прибавляя из капельной воронки HCl по каплям к KMnO_4 . Колбу с KOH все время держать в снегу или во льду. Насыщение заканчивается тогда, когда концентрация свободного KOH в колбе соответствует 0,3 н. Обычно на это уходит 6—7 часов. Нормальность оставшейся щелочи определяется по разности между нормальностью щелочи, взятой для насыщения и нормальностью гипохлорита. Нормальность исходной щелочи определяется так: 10 мл исходной щелочи поместить в коническую колбу, добавить туда 1—2 капли 0,1-процентного раствора метилоранжа и титровать 1 н. HCl до персикового цвета раствора. Расчет производится по формуле

$$N_1 = \frac{N \cdot V}{V_1},$$

где N_1 — нормальность KOH ; V_1 — объем KOH ; N — нормальность HCl ; V — объем HCl .

Для установления нормальности гипохлорита необходимо: поместить в коническую колбу 50 мл 0,1 н. H_2SO_4 , прибавить туда 1 г KJ (сухого) и после растворения последнего внести в колбу пипеткой 1 мл гипохлорита. Плотнo закрыв колбу, перемешать ее содержимое и титровать выделившийся иод, 0,1 н. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутствии 8—10 капель 0,5-процентного раствора крахмала до обесцвечивания. Нормальность гипохлорита определяется по формуле

$$N_1 = \frac{N \cdot V}{V_1},$$

где N_1 — нормальность гипохлорита; V_1 — объем гипохлорита; N — нормальность $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; V — объем $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Если разность между нормальностями исходной KOH и гипохлорита составляет 0,3 н., раствор готов к употреблению.

Приготовление 20-процентного HCOONa : растворить 200 г HCOONa в дистиллированной воде при нагревании, перелить раствор в мерную литровую колбу, долить до метки в колбе водой и тщательно перемешать.

Приготовление приблизительно 6 н. H_2SO_4 : в мерную литровую колбу налить до половины дистиллированной воды, осторожно влить туда 151 мл H_2SO_4 (концентрированной), перемешать, охладить до комнатной температуры, долить до метки водой и вновь тщательно перемешать.

Приготовление 1-процентного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$: поместить в литровую мерную колбу 10 г $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (сухого), растворить его в дистиллированной воде, затем долить его до метки в колбе водой. Тщательно перемешать.

Приготовление 0,1 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: см. пункт 12, только навеску $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ следует брать 25 г и титр устанавливать по 0,1 н. раствору иода в KJ .

14. *Определение H_2S .* Употребляются следующие реактивы: КJ (сухой), H_2SO_4 (1:3), 0,5-процентный раствор крахмала, 0,01 н. раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0,01 н. раствор J_2 в КJ.

Приготовление H_2SO_4 (1:3): см. пункт 10.

Приготовление 0,5-процентного раствора крахмала: см. пункт 10.

Приготовление 0,01 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: см. пункт 12.

Приготовление 0,01 н. раствора J_2 в КJ: см. пункт 12.

15. *Определение CO_2 свободной и агрессивной.* Употребляются реактивы: 30-процентный раствор сегнетовой соли, 1-процентный раствор фенолфталеина, 0,05 н. NaOH, 0,1 н. HCl, 0,1-процентный раствор метилоранжа.

Приготовление 30-процентного раствора сегнетовой соли: растворить 300 г сегнетовой соли в дистиллированной воде, перенести раствор в литровую мерную колбу, долить до метки в колбе водой и тщательно перемешать.

Приготовление 0,1-процентного раствора фенолфталеина: см. пункт 9.

Приготовление 0,05 н. раствора NaOH: см. пункт 11.

Приготовление 0,1 н. раствора HCl: см. пункт 9.

Приготовление 0,1-процентного раствора метилоранжа: см. пункт 1.

16. *Трилометрическое определение $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$.* Употребляются реактивы: 0,1 н. HCl, буферный раствор, 0,2-процентный раствор хром сине-черного, 0,1 н. и 0,01 н. растворы трилона Б.

Приготовление 0,1 н. HCl: см. пункт 9.

Приготовление буферного раствора: в литровую мерную колбу поместить 2 г NH_4Cl , растворить его в 500 мл дистиллированной воды, добавить 100 мл 25-процентного NH_4OH , довести объем водой до метки в колбе и тщательно перемешать.

Приготовление 0,2-процентного раствора хром сине-черного: 2 г кислотного хром сине-черного поместить в литровую мерную колбу, добавить туда 100 мл буферного раствора, долить этиловым спиртом до метки и тщательно перемешать.

Приготовление 0,1 н. раствора трилона Б: в литровую мерную колбу поместить 18,6 г трилона Б, растворить его в небольшом количестве дистиллированной воды, долить водой до метки в колбе и тщательно перемешать.

Нормальность трилона устанавливается по 0,1 н. раствору сернокислого магния ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Продажную соль следует трижды перекристаллизовать, высушить в течение суток между листами фильтровальной бумаги и выдержать в эксикаторе над смесью 5 частей $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 1 части воды. Затем отвесить 12,32 г полученного препарата, поместить эту навеску в литровую мерную колбу, растворить в небольшом количестве дистиллированной воды, долить водой до метки и тщательно перемешать. Для определения нормальности трилона необходимо: налить в коническую колбу 10 мл 0,1 н. раствора $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,

добавить 40 мл дистиллированной воды (мензуркой), 5 мл буферного раствора, 10 капель индикатора хром сине-черного и титровать жидкость, энергично ее перемешивая, трилоном до перехода фиолетово-красной окраски раствора в голубую. Определение повторить. Для расчета взять средний результат. Расчет нормальности трилона производится по формуле

$$N_1 = \frac{V \cdot N}{V_1},$$

где N_1 — нормальность трилона; V_1 — объем трилона; N — нормальность $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; V — объем $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Раствор трилона Б концентрации 0,01 н. готовится разбавлением 0,1 н. раствора. С этой целью необходимо взять 100 мл 0,1 н. раствора трилона Б, поместить его в мерную литровую колбу, долить до метки в колбе дистиллированной водой и тщательно перемешать.

17. *Трилонометрическое определение Ca^{++}* . Употребляются реактивы: 0,1 н. HCl , 2 н. раствор NaOH , сухая смесь мурексида с NaCl или K_2SO_4 , 0,1 н. раствор трилона Б.

Приготовление 0,1 н. HCl : см. пункт 9.

Приготовление приблизительно 2 н. раствора NaOH : 80 г химически чистого NaOH (предварительно отмытого дистиллированной водой от соды) растворить в воде, перелить раствор в литровую мерную колбу, долить водой до метки в колбе и тщательно перемешать.

Приготовление сухой смеси мурексида с NaCl (или K_2SO_4): 5 частей мурексида растереть в ступке с 95 частями химически чистой NaCl или 0,1 часть мурексида растереть в ступке с 20 частями химически чистого K_2SO_4 . Сухую смесь рекомендуется хранить в склянке с хорошо притертой стеклянной пробкой, так как мурексид разлагается под влиянием паров воды и кислорода воздуха.

Приготовление 0,1 н. раствора трилона Б: см. пункт 15.

18. *Трилонометрическое определение SO_4^{--}* . Употребляются реактивы: 0,1 н. HCl , 0,1 н. раствор BaCl_2 , 0,1 н. раствор MgCl_2 , буферный раствор, хром сине-черный, трилон Б.

Приготовление 0,1 н. HCl : см. пункт 9.

Приготовление 0,1 н. раствора BaCl_2 : в литровую мерную колбу поместить 12,22 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, растворить его в дистиллированной воде, довести до метки в колбе водой и тщательно перемешать.

Нормальность BaCl_2 устанавливают по 0,1 н. раствору трилона Б. С этой целью: поместить в коническую колбу 10 мл BaCl_2 и налить туда 40 мл дистиллированной воды (мензуркой). Добавить 10 мл 0,1 н. раствора MgCl_2 , 5 мл буферного раствора, 10 капель хром сине-черного и титровать, энергично размешивая жидкость, трилоном Б до перехода фиолетово-красной окраски раствора в голубую. Определение повторить.

взяв для расчета средний результат. Расчет производится по формуле

$$N_1 = \frac{N \cdot V}{V_1} - \frac{V_2 \cdot N_2}{V_1},$$

где N_1 — нормальность BaCl_2 ; V_1 — объем BaCl_2 ; V_2 — объем MgCl_2 ; N_2 — нормальность MgCl_2 ; V — объем трилона; N — нормальность трилона.

Приготовление 0,1 н. раствора MgCl_2 : в литровую мерную колбу поместить 10,17 г $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, растворить в небольшом количестве дистиллированной воды, долить водой до метки в колбе и тщательно перемешать.

Определяется нормальность по 0,1 н. раствору трилона Б. С этой целью: налить в коническую колбу 10 мл MgCl_2 , добавить 40 мл дистиллированной воды (мензуркой), добавить 5 мл буферного раствора, 10 капель хром сине-черного и титровать, энергично перемешивая жидкость 0,1 н. раствором трилона Б до перехода фиолетово-красной окраски раствора в голубую. Определение повторить, взяв для расчета средний результат. Расчет производится по формуле

$$N_1 = \frac{V \cdot N}{V_1},$$

где N_1 — нормальность MgCl_2 ; V_1 — объем MgCl_2 ; N — нормальность трилона; V — объем трилона.

Приготовление буферного раствора: см. пункт 16.

Приготовление хром сине-черного: см. пункт 16.

Приготовление 0,1 н. раствора трилона: см. пункт 16.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

19. *Определение NO_2'* . Употребляются реактивы: α -нафтил-амин, сульфаниловая кислота, стандартный раствор NaNO_2 .

Приготовление раствора α -нафтиламина: поместить в химический стакан 0,25 г α -нафтиламина (сухого), налить туда 20 мл дистиллированной воды и кипятить в течение 5 минут (под тягой). Отфильтровать полученную смесь через фильтр, хорошо промытый горячей дистиллированной водой, в коническую колбу, куда поместить предварительно 150 мл 12-процентного раствора уксусной кислоты. Тщательно перемешать.

Приготовление раствора сульфаниловой кислоты: поместить в колбу на 250 мл 0,5 г химически чистой сульфаниловой кислоты (сухой) и растворить ее в 150 мл 12-процентной уксусной кислоты.

Приготовление стандартного раствора NaNO_2 : поместить в литровую мерную колбу 0,15 г химически чистого NaNO_2 , растворить в небольшом количестве дистиллированной воды, долить до метки в колбе и тщательно перемешать. Один миллилитр такого раствора (запасной раствор) содержит 0,1 мг NO_2' .

Чтобы приготовить необходимый для колориметрирования раствор, в день выполнения анализа нужно взять 10 мл запасного раствора, поместить его в литровую мерную колбу, долить до метки водой и тщательно перемешать. В одном миллилитре последнего раствора содержится 0,001 мг NO_2' . Он и является стандартным.

20. *Определение NO_3'* . Употребляются реактивы: 0,05 н. раствор Ag_2SO_4 , фенолдисульфокислота, стандартный раствор KNO_3 .

Приготовление приблизительно 0,05 н. раствора Ag_2SO_4 : поместить в литровую мерную колбу 7,8 г Ag_2SO_4 , растворить его в небольшом количестве дистиллированной воды, долить колбу водой до метки и тщательно перемешать.

Приготовление фенолдисульфокислоты: растворить в 150 мл H_2SO_4 (уд. веса 1,84) 25 г химически чистого фенола, нагревать полученный раствор в колбе в течение 6 часов с обратным холодильником. Хранить в банке из темного стекла с притертой пробкой.

Приготовление стандартного раствора KNO_3 : в литровую мерную колбу поместить 0,1631 г химически чистого KNO_3 , растворить в небольшом количестве дистиллированной воды, долить водой до метки в колбе и тщательно перемешать. Один миллилитр такого раствора (запасной раствор) содержит 0,1 мг NO_3' . Чтобы приготовить необходимый для колориметрирования раствор, в день анализа необходимо взять 100 мл запасного раствора, поместить его в литровую мерную колбу, долить до метки водой и тщательно перемешать. В одном миллилитре последнего раствора содержится 0,01 мг NO_3' . Он и является стандартным.

21. *Определение NH_4'* . Употребляются реактивы: сегнетова соль (сухая), реактив Несслера, стандартный раствор NH_4Cl .

Приготовление реактива Несслера: растереть в фарфоровой ступке 10 г HgJ_2 с 3—4 мл дистиллированной воды. К полученной кашице добавить 5 г KJ и тщательно перемешать. Прибавить затем 100 мл 20-процентного раствора NaOH и вновь тщательно перемешать. Хранить в темном месте.

Приготовление стандартного раствора NH_4Cl : высушить до постоянного веса и отвесить 0,7405 г NH_4Cl , поместить его в литровую мерную колбу, растворить в небольшом количестве дистиллированной воды (лишенной NH_4'), долить до метки в колбе такой же водой и тщательно перемешать. Полученный раствор содержит в одном миллилитре 0,25 мг NH_4' (запасной раствор). Чтобы приготовить необходимый для колориметрирования раствор, в день выполнения анализа необходимо взять 20 мл запасного раствора, поместить его в литровую мерную колбу, долить до метки дистиллированной водой и тщательно перемешать. В одном миллилитре последнего раствора содержится 0,005 мг NH_4' . Он и является стандартным.

22. *Определение железа.* Употребляются реактивы: HCl (1:1), $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (сухой), HNO_3 (1:1), 10-процентный KCNS (или NH_4CNS) стандартный раствор $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Приготовление HCl (1:1): см. пункт 2.

Приготовление HNO_3 (1:1): слить вместе равные объемы HNO_3 (концентрированной) и дистиллированной воды.

Приготовление 10-процентного раствора NH_4CNS (или KCNS): поместить в мерную литровую колбу 100 г NH_4CNS (или KCNS), растворить его в небольшом количестве воды, долить дистиллированной водой до метки в колбе и тщательно перемешать.

Приготовление стандартного раствора $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: поместить в литровую мерную колбу 0,8634 г $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, растворить его в небольшом количестве дистиллированной воды (если появится муть, добавить несколько капель концентрированной HCl , долить до метки в колбе водой и тщательно перемешать. Один миллилитр такого раствора содержит 0,1 мг Fe^{+++} (запасной раствор). Чтобы приготовить необходимый для колориметрирования раствор, в день выполнения анализа необходимо взять 100 мл запасного раствора и разбавить его до 1 л в мерной колбе. Последний раствор является стандартным, он содержит 0,01 мг железа в одном миллилитре.

23. *Определение As.* Употребляются реактивы: химически чистый гранулированный цинк, 1-процентный раствор CuSO_4 ; бумага, пропитанная раствором HgCl_2 ; H_2SO_4 (1:4); стандартный раствор мышьяка.

Приготовление 1-процентного раствора CuSO_4 : в мерную литровую колбу поместить 10 г CuSO_4 , растворить его в дистиллированной воде, долить до метки в колбе водой и тщательно перемешать.

Приготовление бумаги, пропитанной сулемой (HgCl_2): кусочки плотной фильтровальной бумаги погрузить на 30 минут в теплый насыщенный раствор HgCl_2 , затем высушить в сушильном шкафу при температуре 20—30° С. Сохранять в банке темного стекла с притертой пробкой.

Приготовление H_2SO_4 (1:4): один объем H_2SO_4 (концентрированной) слить с четырьмя объемами дистиллированной воды. Кислоту вливать в воду.

Приготовление стандартного раствора мышьяка: растворить в фарфоровой чашке навеску в 141,4 мг химически чистого As_2O_3 в возможно малом количестве 5н. NaOH . Раствор перенести в литровую мерную колбу, прибавить каплю фенолфталина и разбавленной H_2SO_4 (1:4) до исчезновения окраски от фенолфталина, довести раствор до метки дистиллированной водой и тщательно перемешать. Полученный раствор содержит в 1 мл 0,2 мг $\text{HAsO}_4^{''}$ (запасной раствор). Чтобы приготовить раствор, необходимый для анализа, его следует разбавить

в 10 раз (в мерной колбе). Последний раствор является стандартным, он содержит в одном миллилитре 0,02 мг HAsO_4'' .

24. *Определение фосфора.* Употребляются реактивы: стандартный раствор фосфата, серноокислый раствор молибдата аммония, раствор SnCl_2 .

Приготовление стандартного раствора фосфата: поместить в литровую мерную колбу 0,1417 г KH_2PO_4 , растворить в дистиллированной воде, довести раствор до метки в колбе и тщательно перемешать. Затем 10 мл полученного раствора развести в 100 раз водой (в мерной колбе). 1 мл последнего раствора содержит 0,001 мг HPO_4'' .

Приготовление серноокислого раствора молибдата аммония: в одном химическом стакане растворить при нагревании до 60° С 25 г молибденовокислого аммония — $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в 200 мл дистиллированной воды и отфильтровать. В другом стакане разбавить 280 мл H_2SO_4 (концентрированной) до 800 мл дистиллированной водой. Слить оба раствора в литровую мерную колбу, по охлаждении долить водой до метки в колбе и тщательно перемешать.

Приготовление раствора SnCl_2 : 2 г металлического олова поместить в химический стакан, добавить туда 2—4 капли 4-процентного раствора CuSO_4 (для ускорения растворения олова) и растворить олово в 30—40 мл HCl (концентрированной). После растворения выпарить HCl досуха. Сухой остаток SnCl_2 растворить в 10 мл H_2SO_4 (1:5) (запасной раствор). Для колориметрирования (в день выполнения анализа) к 1 мл запасного раствора прибавить 5 мл H_2SO_4 (1:5) и дистиллированной воды до 20 мл.

25. *Определение фтора.* Употребляются реактивы: Na_2CO_3 (сухой), H_2SO_4 (концентрированная), кварцевый песок, 3 н. раствор соды, бумажка конго, 3 н. раствор HCl , 3 н. H_2SO_4 , цирконизариновый лак, стандартный раствор NaF , NaCl (сухой).

Приготовление чистого кварцевого песка, свободного от фтора: кварцевый песок поместить в платиновую чашку, смочить его концентрированной H_2SO_4 , осторожно нагревать на плитке до исчезновения белых паров, затем тщательно промыть дистиллированной водой.

Приготовление 3 н. раствора соды: поместить 159 г Na_2CO_3 в литровую мерную колбу, растворить в небольшом количестве дистиллированной воды, довести водой до метки в колбе и тщательно перемешать.

Приготовление 3 н. раствора HCl : 247 мл HCl удельного веса 1,19 поместить в литровую мерную колбу, долить водой до метки в колбе и тщательно перемешать.

Приготовление 3 н. раствора H_2SO_4 : в литровую мерную колбу налить 0,5 л дистиллированной воды (приблизительно), влить туда осторожно 83,5 мл H_2SO_4 удельного веса 1,84, перемешать, долить до метки в колбе водой и вновь перемешать.

Приготовление раствора цирконализаринового лака: этот лак приготавливается из азотнокислого циркония и ализаринсульфоната натрия. Первый готовится растворением 0,87 г $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ в 100 мл дистиллированной воды; второй готовится растворением 0,17 ализаринсульфоната в 100 мл дистиллированной воды. Чтобы получить цирконализариновый лак, в день анализа необходимо: (лак этот нестойкий) в мерную колбу на 100 мл поместить 10 мл раствора ализаринсульфонатриевой соли, медленно, все время помешивая, добавить туда 10 мл раствора азотнокислого циркония, довести до 100 мл дистиллированной водой. Держать в теплом месте.

Приготовление стандартного раствора NaF: 2,21 г химически чистого NaF растворить в мерной колбе на 1 л в небольшом количестве дистиллированной воды, затем довести раствор водой до метки в колбе и тщательно перемешать. Один миллилитр такого раствора содержит 1 мл фтора (запасной раствор). Чтобы получить необходимый для колориметрирования раствор, нужно взять 10 мл запасного раствора и разбавить его в 100 раз в мерной колбе на 1 л. Последний раствор является стандартным, он содержит 0,01 мг F' в 1 мл.

26. *Определение меди.* Употребляются реактивы: 50-процентный раствор сегнетовой соли, 25-процентный (концентрированный) раствор NH_4OH , 0,1-процентный раствор диэтилдитиокарбамата натрия, четыреххлористый углерод.

Приготовление 50-процентного раствора сегнетовой соли: растворить в литровой мерной колбе 500 г сегнетовой соли и довести до метки в колбе дистиллированной водой. Полученный раствор очистить от меди. С этой целью перенести его в делительную воронку, добавить 0,5 мл 0,1-процентного раствора диэтилдитиокарбамата натрия, 2 мл CCl_4 и сильно встряхивать. Окрашенный слой CCl_4 слить. Встряхивание раствора с новыми порциями CCl_4 продолжать до получения бесцветного слоя.

Приготовление 0,1-процентного раствора диэтилдитиокарбамата натрия: растворить в литровой мерной колбе 1 г диэтилдитиокарбамата натрия и довести до метки в колбе дистиллированной водой. Хранить в темном месте в склянке из темного стекла.

27. *Определение цинка.* Употребляются реактивы: ацетатный буферный раствор, 25-процентный раствор тиосульфата натрия, 0,0013-процентный раствор дитизона в CCl_4 , стандартный раствор соли цинка.

Приготовление ацетатного буфера: смешать равные объемы 4 н. CH_3COOH и 4 н. CH_3COONa . Для приготовления 4 н. CH_3COOH поместить в литровую мерную колбу 228 мг ледяной уксусной кислоты и довести до метки в колбе дистиллированной водой. Для приготовления 4 н. CH_3COONa 328 г этой соли поместить в литровую мерную колбу, растворить в дистиллированной воде и долить водой до метки в колбе.

Приготовление 25-процентного раствора тиосульфата натрия: растворить 250 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в мерной литровой колбе и долить дистиллированной водой до метки. Тиосульфат необходимо очистить от цинка. С этой целью поместить полученный раствор в делительную воронку, добавить туда 5 мл 0,01-процентного дитизона в CCl_4 и сильно встряхивать. Окрашенный слой слить. Встряхивание раствора с новыми порциями дитизона продолжать до получения зеленого слоя.

Приготовление дитизона: имеющийся в продаже дитизон обычно сильно загрязнен продуктами окисления, поэтому его очищают. С этой целью растворить навеску 0,025 г в 100 мл очищенного перегонкой CCl_4 , перенести в делительную воронку, прибавить туда 50 мл раствора NH_4OH (1 : 100) и встряхивать. Аммиачный раствор окрасится при этом в оранжевый цвет. Слить этот раствор в другую делительную воронку, а извлечение аммиаком и CCl_4 повторять до тех пор, пока раствор не перестанет окрашиваться в оранжевый цвет. Все экстракции сливать в одну и ту же делительную воронку, затем добавить туда 100 мл очищенного CCl_4 и несколько капель 10-процентной HCl до перехода оранжевой окраски в зеленую. В кислой среде CCl_4 извлекает дитизон из водного раствора и приобретает зеленый цвет. Слой CCl_4 слить в новую делительную воронку, прилить туда небольшое количество бидистиллята, встряхнуть и слить растворенный в CCl_4 дитизон в другую делительную воронку. Таким способом для удаления HCl промыть дитизон 4—5 раз. Затем поместить дитизон в колбу на 250 мл, довести раствор до метки, добавляя CCl_4 . Получится 0,01-процентный раствор дитизона, который для хранения следует слить в темную склянку с притертой пробкой. Этот раствор устойчив в течение двух месяцев. Он является исходным для приготовления рабочего раствора более слабой концентрации (0,0013-процентного). Для приготовления 0,0013-процентного дитизона 130 мл 0,01-процентного помещают в литровую мерную колбу и доводят до метки в колбе дистиллированной водой.

Приготовление стандартного раствора цинка: навеску чистого металлического цинка в 0,2 г растворить в литровой мерной колбе в 80 мл HCl (1 : 1) и довести до метки в колбе дистиллированной водой. Полученный раствор содержит 0,2 мг/л Zn . Разбавляя его в 20 раз, получают стандартный раствор. С этой целью 50 мл исходного раствора отобрать пипеткой в мерную колбу емкостью 100 л, довести до метки дистиллированной водой, отобрать 10 мл этого раствора пипеткой в колбу на 100 мл и довести до метки бидистиллятом. Полученный стандартный раствор содержит 0,01 мг/л Zn .

28. *Определение молибдена.* Используются реактивы: 50-процентный раствор сегнетовой соли, H_2SO_4 (1 : 1), HCl (1 : 1), 25-процентный раствор NH_4CNS , 20-процентный раствор SnCl_2 , 3-процентный раствор KMnO_4 , 0,2 н. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, уксусная кислота, стан-

дартный раствор молибдена, 0,5-процентный раствор FeCl_3 .

Приготовление 50-процентного раствора сегнетовой соли: см. пункт 26.

Приготовление HCl (1 : 1): см. пункт 1.

Приготовление 25-процентного раствора NH_4CNS : 250 г NH_4CNS поместить в литровую мерную колбу, растворить в дистиллированной воде и долить водой до метки в колбе.

Приготовление HCl (1 : 1) : см. пункт 1.

Приготовление 0,5-процентного FeCl_3 : 5 г FeCl_3 поместить в литровую мерную колбу, растворить в дистиллированной воде и долить до метки в колбе.

Приготовление 20-процентного раствора SnCl_2 : поместить 200 г SnCl_2 в литровую мерную колбу, при нагревании растворить в 200 мл HCl (1 : 1) и прозрачный раствор довести до метки в колбе дистиллированной водой.

Приготовление 3-процентного раствора KMnO_4 : поместить 30 г KMnO_4 в литровую мерную колбу, растворить в дистиллированной воде и долить водой до метки в колбе.

Приготовление стандартного раствора молибдена: поместить навеску в 0,184 г химически чистого $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в литровую мерную колбу, растворить в дистиллированной воде и довести водой до метки в колбе. Полученный раствор содержит 0,1 мг/л молибдена.

29. *Определение свинца.* Употребляются реактивы: 50-процентный раствор сегнетовой соли, NH_4Cl (сухой), 25-процентный (концентрированный) NH_4OH , 5-процентный раствор Na_2CO_3 , 5-процентный раствор CaCl_2 , HNO_3 (1 : 5), 25-процентный раствор NaOH , водно-глицериновый раствор Na_2S , стандартный раствор свинца.

Приготовление 50-процентного раствора сегнетовой соли: см. пункт 26.

Приготовление 5-процентного раствора Na_2CO_3 : поместить 50 г безводной Na_2CO_3 в литровую мерную колбу (или 130 г $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), растворить в дистиллированной воде и довести водой до метки в колбе.

Приготовление 5-процентного раствора CaCl_2 : поместить 50 г безводного CaCl_2 в литровую мерную колбу (или 100 г $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), растворить в дистиллированной воде и довести водой до метки в колбе.

Приготовление HNO_3 (1 : 5). Слить один объем HNO_3 (концентрированной) и пять объемов дистиллированной воды.

Приготовление 25-процентного раствора NaOH : 250 г химически чистого NaOH , предварительно обмытого с поверхности дистиллированной водой, поместить в литровую мерную колбу, растворить в дистиллированной воде и долить водой до метки в колбе.

Приготовление водно-глицеринового раствора Na_2S : 5 г кристаллического Na_2S растворить в смеси 36 г глицерина и 10 мл дистиллированной воды. Оставить стоять на 5 суток в герметически закрытой склянке в темном месте. Затем декантировать раствор в тигель с пористым дном и фильтровать под вакуумом. Полученный фильтрат хранить в склянке с хорошо притертой стеклянной пробкой.

Приготовление стандартного раствора свинца: 0,16 г $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ растворить в небольшом количестве дистиллированной воды, подкисленной 2 мл HNO_3 (1:5), поместить в литровую мерную колбу и довести до метки дистиллированной водой. Полученный раствор содержит 0,1 мг/мл свинца.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение I

Этикетка на пробу газа сухих струй и спонтанного газа

Экспедиция
Партия
Проба №..... Местоположение.....
Характер опробованного газопроявления.....
Дебит газа..... T° газа..... Дебит воды.....
Дата отбора пробы.....
Фамилия отбиравшего пробу

Приложение II

Этикетка на пробу растворенного газа

Экспедиция
Партия
Проба №..... Местоположение.....
Характер опробованного водопункта.....
Способ взятия растворенного газа.....
Объем газа
Объем бутылки Савченко.....
Объем воды в бутылки
 T° воды начальная.....
 T° воды конечная.....
Количество наполнений бутылки.....
Дата отбора пробы
Фамилия отбиравшего пробу

Этикетка для пробы воды на химический и спектральный анализы

Экспедиция

Партия

Проба №..... Местоположение.....

Возраст и литология водовмещающих пород

Характер опробованного водопункта

Дебит (в л/сек)..... Общая глубина скважины (колодца).....

Глубина взятия пробы

T° воды.....

Способ отбора пробы.....

Дата отбора пробы

Фамилия отбиравшего пробу

Приложение IV

Этикетка для пробы воды на микробиологический анализ

Экспедиция

Партия

Проба №..... Местоположение.....

Характер опробованного водопункта

Способ отбора пробы.....

Дата отбора пробы

Фамилия отбиравшего пробу

Приложение V

Этикетка на образец породы

Экспедиция

Партия

Образец №..... Местоположение.....

Возраст пород

Литологический состав

Характер опробованного объекта (обнажение, скважина, шурф и пр.).....

Способ отбора (бороздовый, точечный)

Дата отбора образца

Фамилия отбиравшего образец.....

Сводная таблица данных полного химического анализа воды

Наименование компонента	Метод определения	г/кг	мг-экв	экв- %	Примечание
NH ₄ ⁺					
K ⁺					
Na ⁺					
Ca ⁺⁺					
Mg ⁺⁺					
Fe ⁺⁺⁺					
Сумма					
Cl ⁻					
SO ₄ ⁼⁼					
HCO ₃ [']					
CO ₃ ⁼⁼					
J ⁻					
Br ⁻					
HBO ₂					
NO ₂ [']					
NO ₃ [']					
Сумма					
SiO ₂					
pH					
Удельный вес, сухой остаток, % ошибки					

Таблица данных водной вытяжки (выжимки)

Наименование компонента	мг-экв на 100 г образца	Наименование солей	Содержание солей (в %)
Na ⁺ + K ⁺ Ca ⁺⁺ Mg ⁺⁺			
Сумма			
Cl ⁻ SO ₄ ⁼⁼ HCO ₃ ⁻ CO ₃ ⁼⁼			
Сумма			
pH Сухой остаток		Сумма солей (в %)	

Таблица примерной минерализации воды в зависимости от удельного веса

Удельный вес при 15°C	Примерная минерализация (в г на 1000 г воды)	Удельный вес при 15°C	Примерная минерализация (в г на 1000 г воды)	Удельный вес при 15°C	Примерная минерализация (в г на 1000 г воды)
1,007	10	1,051	68	1,091	120
1,010	15	1,052	70	1,095	125
1,014	20	1,053	72	1,100	130
1,018	25	1,055	74	1,108	140
1,022	30	1,056	76	1,116	150
1,025	35	1,058	78	1,125	160
1,029	40	1,060	80	1,134	170
1,032	45	1,063	85	1,142	180
1,035	50	1,067	90	1,152	190
1,040	55	1,071	95	1,161	200
1,045	60	1,075	100	1,170	210
1,046	62	1,079	105	1,180	220
1,048	64	1,083	110	1,190	230
1,049	66	1,087	115	1,200	240
				1,210	250

Атомные веса некоторых химических элементов

Название элементов	Символ	Атомный вес	Название элементов	Символ	Атомный вес
Азот	N	14,008	Магний	Mg	24,32
Алюминий	Al	26,98	Марганец	Mn	54,93
Барий	Ba	137,36	Натрий	Na	22,997
Бор	B	10,82	Никель	Ni	58,69
Водород	H	1,008	Ртуть	Hg	200,61
Железо	Fe	55,85	Сера	S	32,066
Золото	Au	197,2	Серебро	Ag	107,88
Иод	I	126,91	Углерод	C	12,01
Калий	K	39,1	Фосфор	P	30,975
Кальций	Ca	40,08	Хлор	Cl	35,457
Кислород	O	15	Хром	Cr	52,01
Кремний	Si	28,09	Цинк	Zn	65,38

Приложение X

Пересчетные коэффициенты для перевода ионов в эквивалентную форму

Ионы	Пересчетный коэффициент	Ионы	Пересчетный коэффициент
Натрий (Na ⁺)	0,0435	Нитрат (NO ₃ ⁻)	0,0161
Калий (K ⁺)	0,0256	Хлор (Cl ⁻)	0,0282
Литий (Li ⁺)	0,1441	Бром (Br ⁻)	0,0125
Рубидий (Rb ⁺)	0,0117	Иод (I ⁻)	0,0079
Цезий (Cs ⁺)	0,0075	Фтор (F ⁻)	0,0526
Аммоний (NH ₄ ⁺)	0,0554	Сульфат (SO ₄ ⁻²)	0,0208
Барий (Ba ⁺⁺)	0,0146	Тиосульфат (S ₂ O ₃ ⁻²)	0,0173
Стронций (Sr ⁺⁺)	0,0228	Фосфат (PO ₄ ⁻³)	0,0316
Кальций (Ca ⁺⁺)	0,0499	Арсенат (AsO ₄ ⁻³)	0,0216
Магний (Mg ⁺⁺)	0,0822	Сульфит (SO ₃ ⁻²)	0,0250
Водород (H ⁺)	0,9921	Сульфид (S ⁻²)	0,0624
Медь (Cu ⁺⁺)	0,0315	Гидросульфид (HS ⁻)	0,0302
Цинк (Zn ⁺⁺)	0,0306	Карбонат (CO ₃ ⁻²)	0,0333
Алюминий (Al ⁺⁺⁺)	0,1107	Гидрокарбонат (HCO ₃ ⁻)	0,0164
Свинец (Pb ⁺⁺)	0,096	Борат (B ₄ O ₇ ⁻²)	0,0128
Марганец (Mn ⁺⁺⁺)	0,0364	Метаборат (BO ₂ ⁻)	0,0233
Железо (Fe ⁺⁺)	0,0337	Силикат (SiO ₃ ⁻²)	0,0262
Железо (Fe ⁺⁺⁺)	0,0353	Гидроксил (OH ⁻)	0,0588
Никель (Ni ⁺⁺)	0,0341		
Кобальт (Co ⁺⁺)	0,0339		

ЛИТЕРАТУРА

- Анализ минерального сырья. Госхимиздат, 1956.
- Алексеев В. Н. Качественный анализ. Госхимиздат, 1954.
- Алексеев В. Н. Количественный анализ. Госхимиздат, 1954.
- Алекин О. А. Общая гидрохимия. Гидрометеониздат, 1948.
- Алекин О. А. Основы гидрохимии. Гидрометеониздат, 1953.
- Бродский А. А. Один из методов графической обработки результатов химических анализов подземных вод. Вопросы гидрогеологии и инженерной геологии. Госгеоллиздат, 1953.
- Бродский А. А. Гидрохимический профиль один из методов обработки результатов химических анализов подземных вод. Разведка и охрана недр, 1954, № 3.
- Бродский А. А. Гидрохимический метод поисков меди. Госгеолтехиздат, 1956.
- Бродский А. А. Гидрохимический метод поисков рудных месторождений. Госгеолтехиздат, 1957.
- Валашко М. Г. Методы физико-химического изучения минеральных озер и лиманов. Методика гидрогеологического изучения минеральных озер и лиманов. ОНТИ—НКТП, 1935.
- Валашко М. Г. Основные химические типы вод и их формирование. ДАН СССР, т. 102, № 2, 1955.
- Вернадский В. И. Избранные сочинения, т. I и II. Изд. АН СССР, 1954, 1955.
- Виноградов А. П. Геохимия рассеянных элементов морской воды. Успехи химии, т. XIII, вып. 1, 1944.
- Виноградов А. П. Рассеянные химические элементы в подземных водах разного происхождения (о значении коэффициентов пропорциональности). Труды лаборатории гидрогеологических проблем, т. I. Изд. АН СССР.
- Виноградов А. П. О $\frac{Cl}{Br}$ коэффициенте в подземных водах. ДАН СССР, XIV, № 2, 1944.
- Виноградов А. П. Иод в морских илах. Труды Биогеохим. лаборатории, т. VI, 1939.
- Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. Изд. АН СССР, 1950.
- Высоцкий И. В. Основы геологии природного газа. Гостоптехиздат, 1954.
- Геохимические методы поисков и разведки нефтяных и газовых месторождений. Гостоптехиздат, 1954.
- Геохимические поиски рудных месторождений. Госгеолтехиздат, 1957.
- Гидрохимические материалы, т. XXII, 1954, т. XXIII, 1955, т. XXIV, 1955, т. XXV, 1955. Изд. АН СССР.

- Зайцев И. К. Методика составления сводных гидрогеологических карт. Гостеолиздат, 1945.
- Козлов А. Л. Проблемы геохимии природных газов. Гостоптехиздат, 1950.
- Концентрирование и определение микроэлементов при гидрохимических методах поисков рудных месторождений. Изд. ЛТИ им. Ленсовета, 1957.
- Кульберг Л. М. и др. Капельный анализ. Госхимиздат, 1951.
- Куличихин Н. И. Бурение на воду. ОНТИ, 1938.
- Кейльгак К. Подземные воды. ОНТИ, 1935.
- Кольцгоф Н. М. и Стенгер В. А. Объемный анализ, т. 1. Госхимиздат, 1950.
- Крюков П. А. Методы выделения почвенных растворов. Сб. «Современные методы исследования физико-химических свойств почв», вып. 2, АН СССР, 1947.
- Крамаренко Л. Е. Состав и распределение микроорганизмов в подземных водах и их поисковое значение. Вопросы нефтепромысловой гидрогеологии. Гостеолиздат, 1956.
- Кузнецов С. И. Роль микроорганизмов в круговороте веществ в озерах. Изд. АН СССР, 1952.
- Лаптев Ф. Ф. Анализ воды. Гостеолиздат, 1955.
- Методы анализа рассолов и солей. Госхимиздат, 1950.
- Методика полевого опробования природных газов. Гостоптехиздат, 1940.
- Методическое руководство по изучению режима подземных вод. Гостеолиздат, 1954.
- Овчинников А. М. Гидрогеохимическая система природных вод. Вопросы курортологии, физиотерапии и лечебной физкультуры. Медгиз, 1955.
- Овчинников А. М. Минеральные воды. Гостеолиздат, 1947.
- Овчинников А. М. Общая гидрогеология. Гостеолиздат, 1954.
- Огильви А. Н. К вопросу о методике изучения минеральных источников. Труды бальнеологического института на Кавказских минеральных водах, 1925.
- Омелянский В. Л. Практическое руководство по микробиологии. Изд. АН СССР, 1940.
- Пономарев А. И. Методы химического анализа минералов и горных пород. Изд. АН СССР, 1951.
- Приклонский В. А. и Лаптев Ф. Ф. Физические свойства и химический состав подземных вод. Гостеолиздат, 1949.
- Попов В. Н. Организация и производство наблюдения за режимом подземных вод. Гостеолиздат, 1955.
- Поиски месторождений урана. Гостеолиздат, 1957.
- Плотников Н. И., Сыроватко М. В., Щеголев Д. И. Подземные воды рудных месторождений. Металлургиздат, 1957.
- Походная лаборатория ПГЛ-РС-2. Гостеолиздат, 1956.
- Полевая лаборатория ЛГ-1. Гостеолиздат, 1956.
- Разумов А. С. Методы микробиологических исследований воды. ВОДГЕО, 1947.
- Резников А. А. и Муликовская Е. П. Методы анализа природных вод. Гостеолиздат, 1954.
- Резников А. А. Полевая гидрохимическая лаборатория. Гостеолиздат, 1950.
- Роговская Н. В. Методика гидрогеологических и инженерно-геологических исследований на массивах орошения. Гостеолиздат, 1956.
- Руководство по химическому анализу вод суши. Гидрометеозидат, 1941.
- Ростовцев Н. Н. и Панова В. Г. Методические указания для производства некоторых расчетов при обработке результатов химического состава природных газов. Вопросы нефтепоисковой гидрогеологии. Гостеолиздат, 1956.
- Славянов Н. Н. Учение В. И. Вернадского о природных водах и его значение. Изд. Моск. об-ва испыт. природы, 1948.
- Сулин В. А. Воды нефтяных месторождений в системе природных вод. Гостоптехиздат, 1946.

- Сули В. А. Условия образования, основы классификации и состав природных вод. Изд. АН СССР, 1948.
- Сауков А. А. Геохимия. Госгеолиздат, 1950.
- Сауков А. А. Геохимия. Госгеолиздат, 1951.
- Современные методы химического анализа природной воды. Гидрохим. ин-т. Изд. АН СССР, 1955.
- Соляные озера, методы их изучения и пути использования. Госхимиздат, 1952.
- Совещание по вопросам формирования подземных вод (тезисы докладов), АН СССР, М., 1955.
- Справочник геолога по природному газу, т. I, 1951, т. II, 1952, т. III, 1955. Гостоптехиздат.
- Спутник полевого геолога-нефтяника, т. I и II. Гостоптехиздат, 1954.
- Голстихин Н. И. К вопросу о графическом изображении анализов воды. Геол. развед. изд., 1932.
- Толстихин Н. И. Нумерация природных вод. Пробл. сов. геол., 1937, № 8.
- Труды биогеохимической лаборатории, т. VIII. Изд. АН СССР, 1946.
- Труды лаборатории гидрогеологических проблем, т. III. Изд. АН СССР, 1948.
- Черепенников А. А. Руководство по опробованию и анализу природных газов. Госгеолиздат, 1951.
- Щукарев С. А. О механическом анализе лечебных грязей. «Курортное дело», 1927, № 9.
-

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Введение	3
<i>Глава первая</i>	
Газовый, солевой и бактериальный состав подземных вод	
Общие сведения	5
Газы	6
Генетическая классификация газов	9
Газы в различных оболочках земного шара	10
Физические и химические свойства газов	14
Краткая характеристика некоторых газов	20
Твердые растворенные вещества	21
Истинные и коллоидные растворы	21
Краткая характеристика некоторых твердых растворенных веществ	37
Микроорганизмы	—
Общая характеристика	39
Характеристика жизнедеятельности некоторых физиологических групп микроорганизмов	44
Роль микроорганизмов в круговороте некоторых элементов	45
Микроорганизмы в различных зонах литосферы	46
Минерализация воды	48
Концентрация водородных ионов	48

Глава вторая

Отбор проб газа, воды и пород

Отбор проб газа	50
Отбор проб газов сухих струй	51
Отбор проб спонтанных газов	52
Отбор проб растворенных в воде газов	56
Отбор проб воды	61
Отбор проб воды для химического анализа	69
Отбор проб воды для спектрального анализа	70
Отбор проб воды для определения некоторых металлов (Zn, Pb, Cu, Mo, U)	71
Объем пробы воды для различных видов анализа	72
Хранение и консервация проб воды	74
Отбор проб воды на микробиологический анализ	76
Опробование горных пород	76

Глава третья

Полный химический анализ вод и вытяжек из пород

Методы количественного анализа	84
Некоторые практические указания для проведения весового анализа	85
Некоторые практические указания для проведения объемного анализа	89
Полный химический анализ вод	90
Весовые определения	91
Объемные определения	107
Колориметрические определения	128
Анализ водных и солянокислых вытяжек	146

Глава четвертая

Обработка данных газового анализа, химического анализа вод и данных вытяжек и выжимок из пород

Обработка данных газового анализа	150
Пересчет газового анализа	—
Химическая классификация природных газов	165
Обработка данных химического анализа вод	168
Формы выражения данных анализа	—
Контроль результатов анализа	172
Химическая классификация вод	173
Графические способы систематизации данных химического анализа вод	196
Другие способы обработки данных химического анализа вод	202
Обработка данных анализа водных вытяжек и выжимок из пород	210
Пересчет данных анализа водных вытяжек и выжимок из пород	—
Построение эпюр засоленности	212
Составление гидрохимических карт и профилей	215
Гидрохимические карты	—
Гидрохимические профили	222

Глава пятая

Приготовление реактивов

Весовой анализ	228
Объемный анализ	230
Колориметрический анализ	240
Приложения	248
Литература	253

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
11	8 снизу	C_2H_4	C_2H_6
34	18 сверху	в 17 $мг/л$	17 $мг/л$
97	21 снизу	CaC_4O_4	CaC_2O_4
117	8 сверху и 13 снизу	$(NH_4)_3 MoO_4$	$(NH_4)_2 MoO_4$
138	4 "	2 $мл$ $(NH_4)_2 SO_4$, 2 $мл$ $2NH_4Cl$	2 $мл$ 3 н. H_2SO_4 , 2 $мл$ 3 н. HCl
198	Подпись к рис. 45 1 снизу	— 4 — Cl' .	5 — SO_4'' ; 6 — Cl' .
228	12 "	20 $мг$	20 $г$
246	24 сверху	$мг/л$	$г л$

В. С. Самарина. Гидрохимическое опробование подземных вод.