

**Б.А. Вахрушев****Роль гидрохимических превращений в карстовом геоморфогенезе**

Вахрушев Б.А. Роль гидрохимических превращений в карстовом геоморфогенезе // Спелеология и карстология., - № 4. – Симферополь. – 2010. – С. 33-43.

Резюме: Генетическую основу карстового морфогенеза составляют геохимические превращения в системе «вода – горная порода». В статье демонстрируется, что коррозия и хемогенная седиментация во многом ответственны за морфологический облик карстовых полостей. Основным методом, используемым в работе, явились термодинамические расчеты геохимических равновесий, определяющих агрессивность природных растворов.

В качестве меры химического сродства веществ, т.е. способности их вступать в реакцию между собой с образованием других веществ, использовалось изменение изобарно-изотермического потенциала (свободная энергия Гиббса).

Многообразие гидрохимических ситуаций, имеющих место в карбонатном карсте, сведено автором в пять типовых условий, охватывающих значительную часть возможных карстовых морфогенетических обстановок, а другие могут быть получены путем комбинации рассматриваемых. Каждая ситуация описана гидрохимическими расчетами.

Вторая часть статьи посвящена практическому применению описанной методики, т.е. расчетам термодинамических равновесий, наблюдаемых в подземных водоотоках Красной пещеры в Крыму. Показанная тесная связь морфологического облика пещеры с геохимическими превращениями, контролирующими коррозию и химическую аккумуляцию на всем протяжении карстовой водоносной системы.

Ключевые слова: карст, изобарно-изотермический потенциал, геохимия, минеральные равновесия.

Вахрушев Б.О. Роль геохімічних перетворень у карстовому геоморфогенезі // Спелеологія і карстологія. - № 4. – Сімферополь. – 2010. – С. 33-43.

Резюме: Генетичну основу карстового морфогенезу становлять геохімічні перетворення в системі «вода - гірська порода». У статті демонструється, що корозія і хемогенна седиментація багато в чому відповідальні за морфологічний вигляд карстових порожнин. Основним методом, використовуваним у роботі, є термодинамічні розрахунки геохімічних рівноваг, що визначають агресивність природних розчинів.

У якості міри хімічної спорідненості речовин, тобто здатності їх вступати в реакцію між собою з утворенням інших речовин, використовувалася зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу (вільна енергія Гіббса).

Різноманіття гідрохімічних ситуацій, що мають місце в карбонатному карсті, зведено автором у п'ять типових умов, що охоплюють значну частину можливих карстових морфогенетичних обстановок, а інші можуть бути отримані шляхом комбінації розглянутих. Кожна ситуація описана гідрохімічними розрахунками.

Друга частина статті присвячена практичному застосуванню описаної методики, тобто розрахункам термодинамічних рівноваг, спостережуваних у підземних водоотоках Червоної печери в Криму. Показаний тісний зв'язок морфологічного вигляду печери з геохімічними перетвореннями, що контролюють корозію і хімічну акумуляцію на всьому протязі карстової водоносної системи.

Ключові слова: карст, ізобарно-ізотермічний потенціал, геохімія, мінеральні рівноваги.

Vakhrushev B.A. The role of geochemical transformations in karst geomorphogenesis // Speleology and Karstology. - № 4. – Simferopol. – 2010. P. 33-43.

Abstract: Geochemical transformations in the system «water - rock» constitute the genetic basis of karst morphogenesis. The article demonstrates that corrosion and chemical sedimentation are largely responsible for the morphological look of karst cavities. The basic method used is thermodynamic calculations of geochemical equilibria, which determine an aggressiveness of natural solutions.

The change of isobar-isothermal potential (free energy of Gibbs) was used as a measure of chemical affinity of matters, i.e. their capabilities to enter into a reaction between them with formation of other matters.

Variety of hydrochemical situations taking place in carbonate karst, summarized in five typical conditions, which include considerable part of possible karst morphogenetic settings, while others can be obtained by combination of the examined ones.

Every situation is described by hydrochemical calculations.

The second part of the paper is dedicated to practical application of the described methodology, i.e. to the calculations of thermodynamic equilibria observed in the underground streams of the Krasnaya (Red) Cave in Crimea. Close connection of morphological look of the cave with geochemical transformations is shown, which control corrosion and chemical accumulation along the whole length of the karst system.

Key words: karst, isobar-isothermal potential, geochemistry, mineral equilibrium.

ВВЕДЕНИЕ

В предыдущей публикации (Вахрушев, 2009) мы рассматривали генетическую суть карстового морфогенеза, доказывая, что коррозия является главным карстовым рельефообразующим процессом. Коррозия запускает весь карстовый парагенетический комплекс взаимодействующих как в пространстве, так и во времени процессов: гравитацию, эрозию, суффозию, хемогенную седиментацию и др.

В настоящей статье мы попытаемся показать, что коррозия и хемогенная аккумуляция в карбонатном карсте во многом ответственны и за морфологический облик пещерных систем.

Основным методом анализа нами используются термодинамические расчеты геохимических равновесий в системе «вода – горная порода», определяющих карбонатную агрессивность природных растворов. При этом автор пользовался консультациями доктора геолого-минералогических наук В.Н. Дублянского, доктора химических наук В.Ф. Шульгина и кандидата химических наук К.В. Работягова, которым выражает свою благодарность.

МЕТОДИКА

В качестве меры химического сродства веществ, т.е. способности их вступать в реакцию между собой с образованием других веществ в минералообразующих системах, может выступать изменение изобарно-изотермического потенциала (свободной энергии Гиббса).

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

где: ΔH - изменение энтальпии (тепловой эффект процесса), ΔS - изменение энтропии.

Изотермический равновесный процесс протекает самопроизвольно только в направлении убывания G до достижения ее минимума (Дорра, 1976). Свободная энергия Гиббса применима для анализа принципиальной возможности существования процессов, идущих при постоянном давлении и температуре.

Расчеты минеральных равновесий карбоната кальция выполнены и опубликованы в 1968 г. Р.М. Гаррелсом и И.Л. Крайстом (Гаррелс, Крайст, 1968). Они представляют огромный карстолого-геоморфологический интерес: основываясь на них можно моделировать условия растворения и последующего отложения карбонатных пород, определять тенденции современного развития карстовых форм и многое другое. Несмотря на кажущуюся внешнюю громоздкость, они логичны и хорошо подтверждаются экспериментальными данными.

Справочники содержат данные о величинах ΔG при стандартных условиях (ΔG_{298}^0) (Физико-химические свойства, 1965; табл. 1). Путем несложных расчетов с использованием закона Кирхгофа можно прийти к уравнению, показывающему величину изменения стандартного потенциала Гиббса при температуре T , отличающейся от стандартной (298 K):

$$\Delta G_T^0 = \Delta G_{298}^0 - \Delta' \quad (1)$$

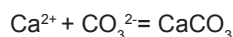
$$\Delta' = \Delta S_{298}^0 (T - 298) + C_{p298} \cdot A_G \quad (2)$$

где: C_{p298} – величина теплоемкости вещества при 298 K, A_G – коэффициент, определяемый следующим соотношением

$$A_G = (T \ln T - (T - T \ln 298) + 298)$$

Полученные результаты сведены в таблицу 2.

В качестве примера рассчитаем величину ΔG_T для кальцита в интервале температур 0 - 30 °С. Для этого сначала рассчитаем значение ΔS_{298}^0 для кальцита по реакции его образования из ионов:



$\Delta S_{298}^0(CaCO_3) = S_{298}(CaCO_3) - (S_{298}(Ca^{2+}) + S_{298}(CO_3^{2-})) = -22,2 - (-13,2 + (-13,6)) = -4,6$ кал/моль. Используя найденное значение $\Delta S_{298}^0(CaCO_3)$, определим значение Δ' по уравнению (2). По известным величинам $\Delta G_{298}^0(CaCO_3) = -270$ ккал/моль, $C_{p298} = 19,9$ кал/(моль·град) и найденному Δ' , определяем значения $\Delta G_T(CaCO_3)$. Результаты расчетов сведены в табл. 3.

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ГЕОХИМИЧЕСКИХ СИТУАЦИЙ, ИМЕЮЩИХ ГЕОМОРФОЛОГО-КАРСТОЛОГИЧЕСКОЕ ВЫРАЖЕНИЕ В КАРБОНАТНОМ КАРСТЕ

Все многообразие гидрохимических ситуаций, имеющих место в карсте, сведено нами в пять типовых условий растворимости чистого кальцита. Они охватывают значительную часть возможных геоморфологических ситуаций, а другие могут быть получены путем комбинации рассматриваемых. Выполненные расчеты относятся только к кальциту, но аналогичные выкладки могут быть произведены и при определении растворимости любых других карбонатов. Для сульфатов кальция (гипс, ангидрит) подобные расчеты выполнены С.Д. Аксемом и В.К. Хильчевским (Аксем, Хильчевский, 2002).

Для всех пяти геохимических обстановок карстового морфогенеза принципиальная схема решения остается одной и той же. Здесь учитываются не более семи переменных величин при постоянной температуре и неизменном общем давлении, причем предполагается, что коэффициенты активности всех компонентов известны. К этим переменным относятся $p(CO_2)$, $a(H_2CO_3)$, $a(HCO_3^-)$, $a(CO_3^{2-})$, $a(H^+)$, $a(OH^-)$, $a(Ca^{2+})$ (p – парциальное давление, a – активность соответствующей частицы). Для каждого случая

Таблица 1

Константы равновесия карбонатов при разных температурах [Физико-химические свойства..., 1965]

Температура, 0С	-lgKH ₂ CO ₃	-lgKHCO ₃ -	-lgKCaCO ₃	-lgKCO ₂
0	6,58	10,62	8,02	1,12
5	6,52	10,56	8,09	
10	6,47	10,49	8,15	
15	6,42	10,42	8,22	
20	6,38	10,38	8,28	
25	6,35	10,33	8,34	1,47
30	6,33	10,29	8,40	
40	6,30	10,22	8,52	1,64
50	6,39	10,17	8,63	
80	(6,32)	(10,12)	8,98	

Таблица 2

Коэффициент AG для вычисления потенциала Гиббса при разных температурах

T	AG	T	AG	T	AG	T	AG	T	AG
273	3,02	279	2,56	285	2,3	291	2,15	297	2,1
274	2,94	280	2,54	286	2,27	292	2,13	298	2,11
275	2,86	281	2,49	287	2,24	293	2,12	299	2,12
276	2,79	282	2,44	288	2,21	294	2,11	300	2,13
277	2,72	283	2,39	289	2,19	295	2,1	301	2,15
278	2,66	284	2,35	290	2,17	296	2,1	302	2,17

Таблица 3

Изменение свободной энергии Гиббса в процессе образования кальцита при разных температурах

T, K	t, 0C	T - 298	AG	Δ' кал/ (моль•град)	ΔGт, ккал/моль
273	0	-25	3,02	175	-270,175
278	5	-20	2,66	145	-270,145
283	10	-15	2,39	117	-270,117
288	15	-10	2,21	90	-270,09
293	20	-5	2,12	65	-270,065
298	25	0	2,11	42	-270,042
303	30	5	2,19	21	-270,021

используется произведение растворимости CaCO_3 , первая и вторая константы диссоциации угольной кислоты, ионное произведение воды. Используются следующие пять уравнений (числовые значения констант равновесия приведены для 25°C):

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = K(\text{CaCO}_3) = 5 \cdot 10^{-9} \quad (3)$$

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4 \cdot 10^{-7} \quad (4)$$

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = K(\text{HCO}_3^-) = 5 \cdot 10^{-11} \quad (5)$$

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K(\text{H}_2\text{O}) = 1 \cdot 10^{-14} \quad (6)$$

$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{p_{\text{CO}_2}} = K(\text{CO}_2) = 3,4 \cdot 10^{-2} \quad (7)$$

Первая ситуация соответствует растворению известняка, идущему без участия CO_2 . Как видно из данных таблицы 3, с повышением температуры растворимость кальцита должна увеличиваться. Однако ощутимое повышение растворимости возможно только при очень высоких температурах, поэтому в условиях земной поверхности этим можно пренебречь. В то же время в закрытых гидрогеологических системах гидротермального карста она выходит на одно из главных мест.

При увеличении температуры воды на 5 °C потенциал ΔG увеличивается на 21 кал./моль-град и достигает при температуре гидротермальных растворов 100 °C - 269,755 кал/мол-град. Это обеспечивает некоторое увеличение растворимости кальцита в гидротермокарсте и без участия CO_2 , растворенного в воде.

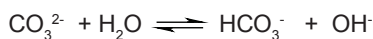
Растворимость кальцита в данном случае равна концентрации катионов кальция или суммарной концентрации угольной кислоты, карбонат- и гидрокарбонат-анионов.

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad (8)$$

Уравнение электронейтральности раствора имеет следующий вид:

$$2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}^+] = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] \quad (9)$$

Решение этой системы уравнений производится с использованием формул (4)-(6) и учетом равновесия гидролиза карбонат-аниона по первой ступени (второй ступенью гидролиза можно пренебречь):



Оно позволяет определить равновесную концентрацию катионов кальция и соответственно растворимость кальцита: $[\text{Ca}^{2+}] = 1,2 \cdot 10^{-4}$.

Вторая ситуация представляет значительный интерес для карстолога, так как отражает соотношения, существующие в озерах, реках и других природных разбавленных водах поверхностного карста, которые находятся в непосредственном контакте с атмосферой и pH которых полностью контролируется равновесиями с участием карбонатов.

Эту ситуацию, в которой кальцит находится в равновесии с водой при данном парциальном давлении CO_2 , можно экспериментально получить из первого

случая, если открыть резервуар с кальцитом и водой и непрерывно пропускать через него воздух или какой-нибудь другой газ с постоянным содержанием CO_2 .

Однако уравнение (8) теперь не имеет силы, поскольку карбонатные компоненты привносятся в раствор не только из кальцита, но и из внешнего источника CO_2 , в данном случае из атмосферы. Уравнение, отражающее электрическую нейтральность системы (9), остается справедливым.

Вместо уравнения (7) можно ввести новое уравнение, отражающее конкретное условие – постоянство парциального давления CO_2 .

Из уравнения (7) следует, что

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 3,4 \cdot 10^{-2} \cdot p(\text{CO}_2) \quad (10)$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 1 \cdot 10^{-5} \quad (11)$$

Тогда из уравнения (4) получаем

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-] = 4 \cdot 10^{-7} \cdot 1 \cdot 10^{-5} = 4 \cdot 10^{-12}; \quad [\text{HCO}_3^-] = \frac{4 \cdot 10^{-12}}{[\text{H}^+]} \quad (12)$$

Из уравнения (5) имеем

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} = \frac{2 \cdot 10^{-22}}{[\text{H}^+]^2} \quad (13)$$

$$\text{Из уравнения (23)} \quad [\text{OH}^-] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{[\text{H}^+]} \quad (14)$$

Из уравнения (17)

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{5 \cdot 10^{-9}}{[\text{CO}_3^{2-}]} = 2,5 \cdot 10^{13} \cdot [\text{H}^+]^2 \quad (15)$$

Подставив полученные значения, т.е. уравнения (12) – (15), в уравнение (9), найдем

$$5 \cdot 10^{13} \cdot [\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] = 2 \cdot \frac{2 \cdot 10^{-22}}{[\text{H}^+]^2} + \frac{4 \cdot 10^{-12}}{[\text{H}^+]} + \frac{1 \cdot 10^{-14}}{[\text{H}^+]}$$

Теперь умножим все члены уравнения на $[\text{H}^+]^2$ и приведем подобные члены уравнения:

$$5 \cdot 10^{13} \cdot [\text{H}^+]^4 + [\text{H}^+]^3 - 4 \cdot 10^{-12} \cdot [\text{H}^+] = 4 \cdot 10^{-22} \quad (16)$$

Решение уравнения (16) методом «проб и ошибок» дает $[\text{H}^+] = 4 \cdot 10^{-9}$. Подставив полученное значение концентрации катионов водорода в уравнения (12)-(15), получим:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}, \quad [\text{CO}_3^{2-}] = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л},$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 10^{-3} \text{ моль/л}, \quad [\text{OH}^-] = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л},$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Итак, pH системы, состоящей из CaCO_3 , растворимого в воде, находящейся в равновесии с атмосферой, равен 8,4. Молярная концентрация Ca^{2+} равна примерно $4 \cdot 10^{-4}$, что в 3,3 раза выше, чем в первом случае (в отсутствие контакта с атмосферой).

Обращает на себя внимание существенное понижение величины рН, обусловленное поглощением атмосферного CO₂. Это означает, что *определения рН природных вод, не имеющих контакта с атмосферой, могут оказаться неточными, если перед замером рН взятая проба придет в соприкосновение с воздухом.* Эксперименты, проведенные Гаррелсом совместно с Сивером (Гаррелс, Крайст, 1968), показали прекрасное соответствие рассчитанного значения рН воды, находящейся в равновесии с кальцитом и атмосферой, и величины рН, полученной экспериментальным путем. Данные расчеты обладают большей информативностью при выяснении особенностей поверхностного карстового геоморфогенеза.

Третья ситуация затрагивает круг вопросов, с которыми сталкивается карстолог наиболее часто, когда необходимо определить коррозионную или седиментационную способность карстовых вод на разных участках пещерного водотока. Подобные анализы обычно дают общую сумму растворенных карбонатов (H₂CO₃ + HCO₃⁻ + CO₃²⁻), концентрацию катионов кальция и рН. Но находится ли такой раствор в равновесии с кальцитом? И находится ли он в равновесии с атмосферой? И если отсутствует анализ на кальций, но известно, что система находится в равновесии с кальцитом, то можно ли рассчитать концентрацию иона кальция? Подобные вопросы весьма часто возникают в карстологической практике.

Допустим, что в нашем распоряжении имеются данные химического анализа природной воды, на основании которых можно определить величину рН, концентрацию катионов кальция и суммарную концентрацию карбонатных компонентов, а также рассчитать значение ионной силы. Кроме этого необходимо знать, находится ли вода в равновесии с карбонатом кальция или же она пересыщена или ненасыщена по отношению к данному веществу. Это важный вопрос карстового геоморфогенеза, поскольку в первом случае следует ожидать отложения карбоната кальция с образованием туфовых скоплений или натечных образований пещер. Во втором случае может происходить растворение кальцита и соответственно увеличение размеров карстовой полости.

Методика расчета для третьего случая заключается в составлении необходимых уравнений с использованием коэффициентов активности (γ):

$$[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = \frac{5 \cdot 10^{-9}}{\gamma_{Ca^{2+}} \cdot \gamma_{CO_3^{2-}}} \quad (17)$$

$$\frac{a(H^+) \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = \frac{4 \cdot 10^{-7}}{\gamma_{HCO_3^-}} = \quad (18)$$

$$\frac{a(H^+) \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = \frac{5 \cdot 10^{-11} \cdot \gamma_{HCO_3^-}}{\gamma_{CO_3^{2-}}} \quad (19)$$

$$a(H^+) \cdot [OH^-] = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{\gamma_{OH^-}} \quad (20)$$

Активность катионов водорода является экспериментально определяемой величиной (через рН). Суммарная концентрация угольной кислоты и карбонат-ионов определяется по данным анализа:

$$[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = C_{карб} \quad (21)$$

Теперь равновесия в системе описываются шестью уравнениями: (3)–(6), и (21), а также рассчитанной по результатам анализа величиной ионной силы.

$$I = \sum C_i \cdot Z_i^2$$

где: C_i – концентрация иона, Z_i – его заряд.

Это позволяет рассчитать приблизительные значения коэффициентов активности всех ионов в растворе с использованием упрощенной формулы Дебая-Хюккеля:

$$-lg\gamma = \frac{0,5 \cdot z^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

В качестве примера решения данной задачи возьмем какой-нибудь анализ природной воды и попытаемся определить, находится ли эта вода в равновесии с кальцитом. Выбранный нами анализ (табл. 4) характеризует состав воды из Красной пещеры в Крыму.

Таблица 4

Химический состав воды из Красной пещеры (инфильтрация) 3 этаж 15.08.1960 г. (Фонды ЛКС). Концентрация дана в мг/л.

рН	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	t ₀ , C
7,1	250,1	18,3	19,6	94,1	нет	11,0	10

Использование этих данных позволяет рассчитать ионную сила раствора (примерно 0,008), а также молярные концентрации катионов кальция (2,3·10⁻³ моль/л) и гидрокарбонат-анионов (4·10⁻³ моль/л).

В анализах подобного типа концентрации CO₃²⁻ и H₂CO₃ могут не определяться. Как будет показано позже, их расчетная концентрация ниже разрешающей способности химического анализа. В уравнениях (3)–(6) константы равновесия взяты для средней температуры воды в пещере 10 °С (табл. 1.).

Использование полученных данных и уравнений (19) и (17) позволяет рассчитать равновесные концентрации карбонат-анионов и катионов кальция:

$$[CO_3^{2-}] = 2 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}; [Ca^{2+}] = 6,9 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Таким образом, согласно нашим расчетам, ожидаемая равновесная концентрация катионов кальция составляет 6,9·10⁻³ моль/л, тогда как аналитическая концентрация кальция равна 2,3·10⁻³

моль/л. Отсюда следует, что вода ненасыщена по отношению к карбонату кальция и может производить коррозионную работу на данном участке пещеры.

Четвертая ситуация также имеет большое значение для карстолога. Если известно, что система находится в равновесии с CO_2 при данном парциальном давлении и что она характеризуется данным значением pH, какими бы факторами это значение не контролировалось, то какова активность иона кальция в равновесии с кальцитом? Что необходимо знать, чтобы приблизительно вычислить растворимость кальцита в такой системе? С точки зрения геоморфологии - это задача о том, что произойдет при поступлении водотока в пещерный зал, при выходе из карстовой полости, при падении воды с каскадов карстовых колодцев и шахт подземных форм и др.

Таким образом, эта ситуация ближе всего отвечает задаче, целью которых является расчет активности и молярности катиона кальция в состоянии равновесия с кальцитом при любых возможных условиях. Например, каковы будут значения активности и молярности иона кальция в растворе с ионной силой, равной 0,008, при pH равном 8,5 вследствие взаимодействия с открытой атмосферой, если этот раствор поступает из подземных карстовых форм и содержит растворенный карбонат кальция? А проще – будет ли образовываться туфовая площадка при выходе подземного потока из карстовой пещеры или источника?

Здесь можно использовать уравнения (17), (18) (5), а также характеристические уравнения, отражающие постоянство $p(\text{CO}_2)$ и известные величины pH.

Использование значения pH = 8,5 и $p(\text{CO}_2) = 3,16^{-4}$ (система находится в равновесии с атмосферой) позволяет рассчитать равновесную концентрацию катиона кальция ($2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и соответственно растворимость карбоната кальция.

Для приведенного примера равновесная концентрация катиона кальция в воде должна быть меньше, чем была под землей ($1,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и лишний карбонат кальция выпадает из раствора с образованием туфовой площадки.

Пятая ситуация. По сути, это комбинация первой и второй ситуаций, но вместе с тем, она представляет и самостоятельный карстологический интерес. По сути, эта ситуация отражает процессы фильтрации дождевой воды (грубое подобие чистой воды, находящейся в равновесии с атмосферой) через слой инертной почвы или горной породы в соприкосновении с породой, содержащей кальцит. При этом основной задачей является вопрос расчета количества карбоната кальция, выщелоченного на единицу объема просочившегося раствора. Решение этого вопроса необходимо для количественного определения выщелачивающей способности инфильтрационных вод – главного вида питания карстовых вод.

Здесь сохраняются те же основные равновесия, что и в предыдущих случаях, но несколько меняются характеристические уравнения. Сначала, при рассмотрении равновесия дождевой воды с атмосферой необходимы только те уравнения, которые отражают взаимоотношения растворенных карбонатных компонентов плюс уже известное значение $p(\text{CO}_2)$ и уравнение электрической нейтральности среды:

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4 \cdot 10^{-7}$$

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = K(\text{HCO}_3^-) = 5 \cdot 10^{-11}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 3,2 \cdot 10^{-2} \cdot p(\text{CO}_2)$$

$$p(\text{CO}_2) = 3,2 \cdot 10^{-4} \quad (22)$$

$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \quad (23)$$

Согласно приведенным уравнениям $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 10^{-5}$, концентрация карбонат-аниона будет столь ничтожной, что ею можно пренебречь. В связи с этим из уравнений (23) и (4) получаем:

$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] = 2 \cdot 10^{-6}$$

Отсюда определяем суммарное содержание карбоната, растворенного в дождевой воде: $[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] = 1,2 \cdot 10^{-5}$. В данном случае расхождения между активностями и концентрациями можно не учитывать, поскольку ионная сила такого раствора очень мала.

Когда дождевая вода приходит в контакт с кальцитом и вступает с ним во взаимодействие, первоначальная концентрация растворенных карбонатных компонентов увеличивается благодаря растворению карбоната кальция. При этом каждый образующийся за счет кальцита карбонат- или гидрокарбонат-анион, как и молекулярная частица H_2CO_3 , соответствует одному катиону кальция:

$$[\text{Ca}^{2+}] + 1,2 \cdot 10^{-5} = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}].$$

Согласно условию электронейтральности раствора

$$2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}].$$

Последующие расчеты аналогичны тем, которые были проведены при решении второй ситуации и дают следующие результаты:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}; \quad [\text{H}^+] = 8 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л};$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 3 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}; \quad [\text{HCO}_3^-] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

Просачивающаяся через почву вода обладает слабой агрессивностью, а иногда находится в равновесии с породой. Однако, диффузия в дождевую воду почвенного CO_2 резко повышает карбонатную емкость инфильтрационных вод.

Приведенные расчеты непосредственно приложимы к водам с малой ионной силой ($< 0,01$).

Таким образом, карстовый рельефообразующий процесс тесно связан с наличием физических и геохимических барьеров, существующих в карстовых геосистемах. В связи с этим изучение термодинамических равновесий в системе «вода - горная порода» является важным инструментом выявления особенностей карстового геоморфогенеза.

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В КАРСТОВЫХ ВОДОНОСНЫХ СИСТЕМАХ ПЕЩЕРЫ КРАСНАЯ И ИХ МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ

Рассмотрим на примере Красной пещеры (Крым) возможность практического применения результатов анализа термодинамических равновесий, описанных выше. Красная пещера является одной из наиболее изученных полостей Крыма. В течение пятидесяти лет эта полость являлась полигоном по отработке методов и методик изучения карстовых полостей и описана нами в отдельной монографии (Красная пещера, 2002).

Применение основных положений термодинамики к конкретным объектам требует достаточно большого количества исходных данных: общегеографических сведений об их положении и развитии, микроклиматических (температура, влажность, давление воздуха, содержание в нем CO₂) и гидрохимических данных. В Крыму такие материалы имеются только для Красной пещеры, что и послужило главной причиной ее выбора в качестве примера. Красная пещера относится к динамическим пещерам с активной воздушной циркуляцией, зависящей во многом от величины открытия сифонов. Условно система ограничена на входе поверхностью водосбора р. Суботхан и других бассейнов поверхностных

Таблица 5

Концентрация ионов в отдельных водопроявлениях Красной пещеры

№	Название контрольного пункта	HCO ₃ ⁻ , мг/л	Ca ₂ ⁺ , мг/л	pH
1	2	3	4	5
1.	Коварное озеро (1)	200	61,8	7,5
2.	Коварное озеро (2)	195	61,8	7,5
3.	Московская горка (озеро)	225	61,8	7,5
4.	Зал Сказок (озеро)	222	69,1	7,4
5.	Пещера Ени-Сала-III	222	69,92	7,3
6.	Источник Ени-Сала-III	226	72,13	7,4
7.	Провал, озеро	198,2	74,3	7,6
8.	Провал, источник	251,9	80,96	7,5
9.	Провал, низ	252,45	77,28	7,5
10.	V сифон, источник	231,8	68,45	7,0
11.	Зал Голубой капли (инфильтрация)	158,6	52,99	6,8
12.	Зал гидрокомбинезонов (инфильтрация)	207,4	66,24	7,0
13.	IV сифон	237,9	70,66	7,6
14.	III сифон	228,75	69,92	7,5
15.	III сифон, приток	204,35	62,56	7,5
16.	Развилка, главный ход	244	69,18	7,5
17.	400 м. Ниже развилки	231,6	69,18	7,5
18.	600 м. ниже	232	69,0	7,4
19.	II сифон, верх	231,8	68,45	7,4
20.	II сифон, низ	259,15	69,18	7,4
21.	Лагерь 1959 г.	222	69,1	7,6
22.	Озеро	230	70,9	7,6
23.	Каскад	230	70,9	7,6
24.	У Королевы	255	69,0	7,5
25.	Королева, приток	201,3	61,09	7,6
26.	Ход Сказок	222	61,1	7,4

27.	Ход Трех капитанов	227,2	67,71	7,7
28.	II Обвальный зал	222	69,1	7,7
29.	II/1 Обвальный зал	210	70,66	7,7
30.	I Обвальный зал	216,5	70,66	7,4
31.	Каскад	210	70,66	7,7
32.	Низ каскада	222	76,4	7,7
33.	Озеро у каскада	248	76,4	8,0
34.	Новая река	195,2	70,66	7,6
35.	Северная гавань	222	74,5	7,9
36.	Академический зал, озеро	219,4	65,4	7,4
37.	Академический зал, озеро	201	77,66	7,7
38.	Старая река, верх	230	74,5	7,6
39.	Старая река, верх	230	74,5	7,6
40.	Старая река, низ	236	74,5	7,6
41.	Старая река, низ	228,75	72,13	7,8
42.	I Озеро	192,15	61,82	7,8
43.	Источник № 4	207,4	68,45	7,8
44.	р. Краснопещерная, 200 м	219,4	68,45	8,1
45.	р. Краснопещерная, 100 м. ниже	219,4	68,45	8,2
46.	р. Краснопещерная, II брод	207,4	66,24	8,4
47.	Клоака. Зал слета	252	73,0	7,6
48.	Клоака, 3 приток	237	69,92	7,5
49.	Клоака, 2 приток	210,45	64,77	7,5
50.	Клоака у 2 притока	250	69,92	7,6
51.	Клоака, I приток	235	67,3	7,4
52.	Клоака, у I притока	260	73,0	7,6
53.	Клоака у развилки	237	71,39	7,5
52.	Клоака, у I притока	260	73,0	7,6
53.	Клоака у развилки	237	71,39	7,5

Таблица 6

Концентрации частиц отдельных водопроявлений Красной пещеры, lg Cx (моль/л)

№	Название контрольного пункта	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	CO ₃ ²⁻	Ca ²⁺	Ca ²⁺ ан Ca ²⁺ рав.	-lg P CO ₂ равнов.
		аналитич.	равновесные				
1	2	3	4	5	6	7	8
1.	Коварное озеро (1)	-2,48	-2,8	-5,38	-2,47	-0,33	-2,08
2.	Коварное озеро (2)	-2,5	-2,8	-5,4	-2,45	-0,35	-2,1
3.	Московская горка (озеро)	-2,43	-2,8	-5,33	-2,52	-0,28	-2,03
4.	Зал Сказок (озеро)	-2,43	-2,76	-5,43	-2,42	-0,34	-1,93
5.	Пещера Ени-Сала-III	-2,43	-2,76	-5,53	-2,32	-0,44	-1,83
6.	Источник Ени-Сала-III	-2,43	-2,74	-5,43	-2,42	-0,32	-1,93
7.	Провал, озеро	-2,49	-2,73	-5,29	-2,56	-0,17	-2,19
8.	Провал, источник	-2,38	-2,69	-5,28	-2,57	-0,12	-1,98
9.	Провал, низ	-2,38	-2,72	-5,28	-2,57	-0,15	-1,98
10.	V сифон, источник	-2,42	-2,72	-5,28	-2,03	-0,69	-1,52
11.	Зал Голубой капли (инфильтрация)	-2,59	-2,88	-6,19	-1,66	-1,22	-1,49
12.	Зал гидрокомбинезонов (инфильтрация)	-2,47	-2,78	-5,47	-2,38	-0,4	-1,97
13.	IV сифон	-2,4	-2,77	-5,2	-2,65	-0,12	-2,1
14.	III сифон	-2,43	-2,77	-5,33	-2,52	-0,25	-2,03
15.	III сифон, приток	-2,47	-2,8	-5,37	-2,48	-0,32	-2,07
16.	Развилка, главный ход	-2,4	-2,76	-5,3	-2,55	-0,21	-2,0
17.	400 м. Ниже развилки	-2,42	-2,77	-5,32	-2,53	-0,24	-2,02
18.	600 м. ниже	-2,42	-2,76	-5,42	-2,43	-0,33	-1,92
19.	II сифон, верх	-2,42	-2,76	-5,42	-2,43	-0,33	-1,92
20.	II сифон, низ	-2,37	-2,76	-5,37	-2,48	-0,28	-1,87
21.	Лагерь 1959 г.	-2,43	-2,76	-5,23	-2,62	-0,14	-2,13
22.	Озеро	-2,42	-2,75	-5,22	-2,63	-0,12	-2,12
23.	Каскад	-2,42	-2,75	-5,22	-2,63	-0,12	-2,12
24.	У Королевы	-2,38	-2,76	-5,28	-2,57	-0,19	-1,98
25.	Королева, приток	-2,48	-2,8	-5,28	-2,57	-0,23	-2,18
26.	Ход Сказок	-2,43	-2,8	-5,43	-2,42	-0,38	-1,93
27.	Ход трех капитанов	-2,43	-2,72	-5,13	-2,72	0	-2,23
28.	II Обвальный зал	-2,43	-2,78	-5,13	-2,72	-0,04	-2,23
29.	II/1 Обвальный зал	-2,46	-2,75	-5,16	-2,69	-0,06	-2,26
30.	I Обвальный зал	-2,45	-2,75	-5,45	-2,4	-0,35	-1,95
31.	Каскад	-2,46	-2,75	-5,16	-2,69	-0,06	-2,26
32.	Низ каскада	-2,43	-2,72	-5,13	-2,72	0	-2,23
33.	Озеро у каскада	-2,39	-2,72	-4,79	-3,06	+0,34	-2,49
34.	Северная гавань	-2,43	-2,72	-4,93	-2,92	+0,2	-2,43
35.	Новая река	-2,5	-2,75	-5,3	-2,55	-0,2	-2,2
36.	Академический зал, озеро	-2,44	-2,78	-5,44	-2,41	-0,37	-1,94
37.	Академический зал, озеро	-2,48	-2,72	-5,18	-2,67	-0,05	-2,28
38.	Старая река, верх	-2,44	-2,78	-5,24	-2,61	-0,17	-2,14
39.	Старая река, верх	-2,42	-2,73	-5,22	-2,63	-0,1	-2,12
40.	Старая река, низ	-2,41	-2,73	-5,21	-2,64	-0,09	-2,11

41.	Старая река, низ	-2,42	-2,74	-5,02	-2,83	+0,09	-2,32
42.	I Озеро	-2,5	-2,8	-5,1	-2,75	-0,05	-2,4
43.	Источник № 4	-2,47	-2,77	-5,07	-2,78	+0,01	-2,37
44.	р. Краснопещерная, 200 м	-2,44	-2,77	-4,74	-3,11	+0,34	-2,64
45.	р. Краснопещерная, 100 м. ниже	-2,44	-2,78	-4,64	-3,21	+0,43	-2,74
46.	р. Краснопещерная, II брод	-2,47	-2,74	-4,47	-3,38	+0,64	-3,0 Новая река
47.	Клоака. Зал слета	-2,38	-2,76	-5,18	-2,67	-0,09	-2,08
48.	Клоака, 3 приток	-2,4	-2,77	-5,3	-2,55	-0,22	-2,0
49.	Клоака, 2 приток	-2,46	-2,76	-5,36	-2,49	-0,27	-2,06
50.	Клоака у 2 притока	-2,38	-2,79	-5,18	-2,67	-0,12	-2,08
51.	Клоака, I приток	-2,41	-2,78	-5,41	-2,44	-0,34	-1,91
52.	Клоака, у I притока	-2,37	-2,75	-5,3	-2,68	-0,07	-2,07
53.	Клоака у развилки	-2,4	-2,75	-5,3	-2,55	-0,2	-2,0

водотоков, питающих атмосферными осадками пещеру, площадью около 6,4 км², на выходе из пещеры – туфовой площадкой. Система обменивается с окружающей средой веществом и энергией. Поступают - вода с растворенными компонентами (карбонатами) и СО₂. Выделяются - вода с растворенными в ней карбонат-анионами, углекислым газом и ионами кальция.

Результатом разности между приносом и выносом карбонатов за время формирования пещеры является объем подземной полости. Внутри системы происходит процесс растворения и выпадения карбонатов из водного раствора. Все это, а также протяженность системы, обеспечивают сложность и неоднородность внутреннего строения. Индикатором или результатом такой неоднородности служит все многообразие подземных карстовых форм – ее морфология.

Для анализа использовался фактический материал, собранный ИМП МГ УССР и ЛКС ТНУ за период с 1957 –2001 гг: около 2 тыс. химических анализов воды, замеров температуры, влажности и давления воздуха. В нашем распоряжении имеются также данные химических анализов воды, взятой из контрольных пунктов по всей пещере (табл. 5).

После перевода этих данных в единицы молярности, а также использования известных коэффициентов активности для ионов при значении ионной силы 0,008 моль/л и констант равновесия для температуры 10 °С, рассчитаны равновесные значения концентраций и разность между аналитической и расчетной концентрациями. Результаты приведены в табл. 6. Полученные результаты являются интегральными и показывают лишь общий потенциал и интенсивность карстовых процессов по участкам пещеры (рис. 1., 2.):

Ближняя часть пещеры По данным из источника № 4 и 1 нижнего озера, вода находится в состоянии насыщения и равновесия.

Старая река – II Обвальная зал. Этот участок, как и предыдущий, характеризуется значениями концентраций, близкими к равновесным. Недостаток насыщения наблюдается в 1 Обвальном зале и на участке Новая река – Академический зал. Раствор пересыщен на отрезке: Озеро у каскада – Северная

гавань, что способствует образованию здесь натечных отложений.

II Обвальная зал – Развилка. Расчеты, проведенные по данным анализа воды хода Трех капитанов, показали состояние равновесия, но уже на участке ход Сказок – Колонна Снежной королевы начинается резкое увеличение агрессивности воды. Затем на участке Каскад – Лагерь 1959 г. отмечается незначительная ненасыщенность раствора, которая на отрезке до развилки увеличивается. Равновесие смещается в сторону растворения кальцита в местах впадения притоков.

Развилка – V Обвальная зал. Отмечается небольшая ненасыщенность, максимальная у притоков возле III сифона. Сильно ненасыщенны инфильтрационные воды зала Голубой капели, что обеспечивает их высокую растворяющую способность.

Развилка – ход Илюхина. Этот участок имеет равновесные значения концентрации катионов кальция, нарушаемые лишь в местах впадения притоков, смещающих равновесие в сторону растворения кальцита. Это свойство притоков объясняется либо меньшей концентрацией ионов кальция, либо низким рН среды притоков; возможен эффект коррозии смешивания.

Река Краснопещерная до II брода. После выхода р. Краснопещерная на поверхность происходит резкое изменение условий, связанное с уменьшением РСО₂. Равновесие сильно смещается в сторону выделения компонентов из раствора. Здесь формируются туфовые образования. Для расчета количества вещества, выделившегося на единицу объема, нужно перевести концентрации в мг/л. По результатам, находящимся в табл. 2.6, нельзя объяснить и проследить все процессы происхождения и развития Красной пещеры.

Однако сделанные выводы подтверждаются фактами. Например, туфовая площадка на выходе из пещеры является самой большой карстовой аккумулятивной, а зал Голубой капели - деструктивной формой, что прекрасно соответствует самым большим значениям концентраций (рис.1, 2).

Важным является определение агрессивности водных растворов при различной обводненности

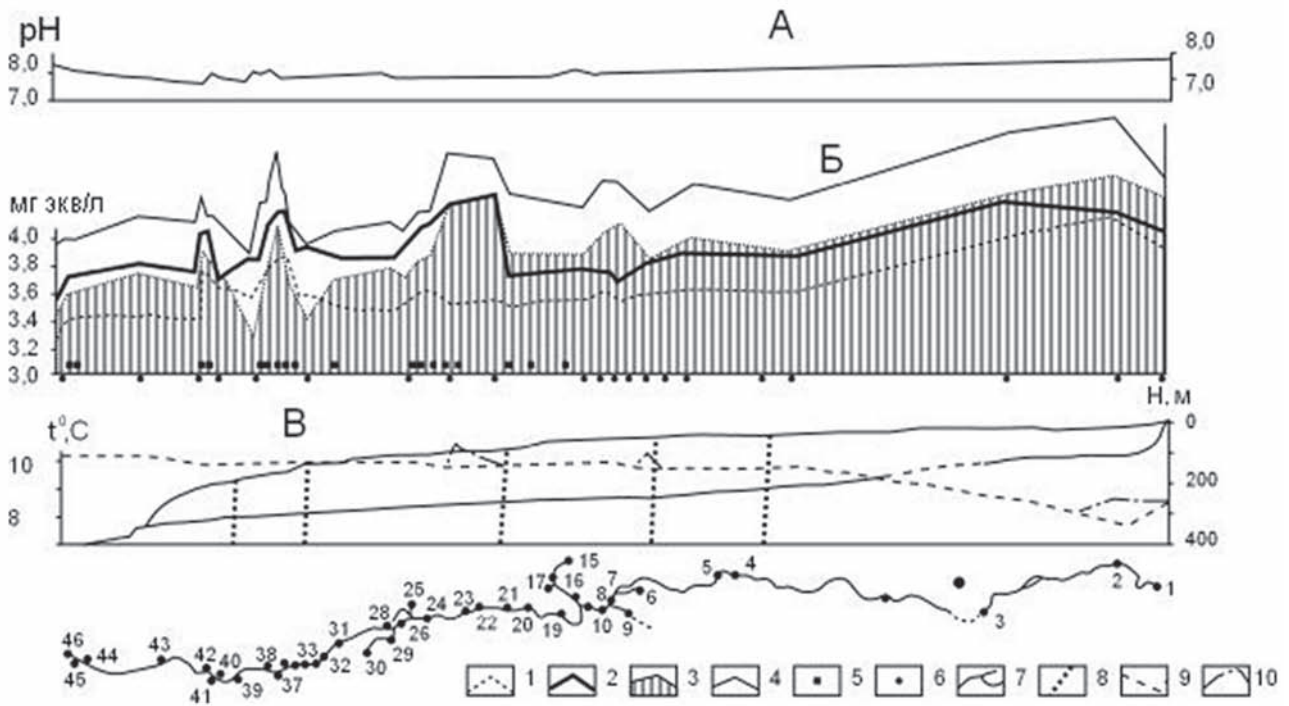


Рис. 1 Комплексный гидрохимический профиль через Долгоруковский массив (по материалам наблюдений в Красной пещере; Красная пещера..., 2002).
 А - график рН; Б - график Бродского; В - продольный топографический профиль Красной пещеры и график температуры воды, °С; Г - схематический план пещеры с местами отбора проб. Ионы: 1 – Ca^{2+} , 2 Mg^{2+} , 3 - HCO_3^- , 4 - SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ .
 Места производства анализов: 5 - под землей, 6 - в лаборатории; 7 - подземный водоток; 8 - тектонические нарушения; температура воды: 9 - в основном русле, 10 - в боковых притоках

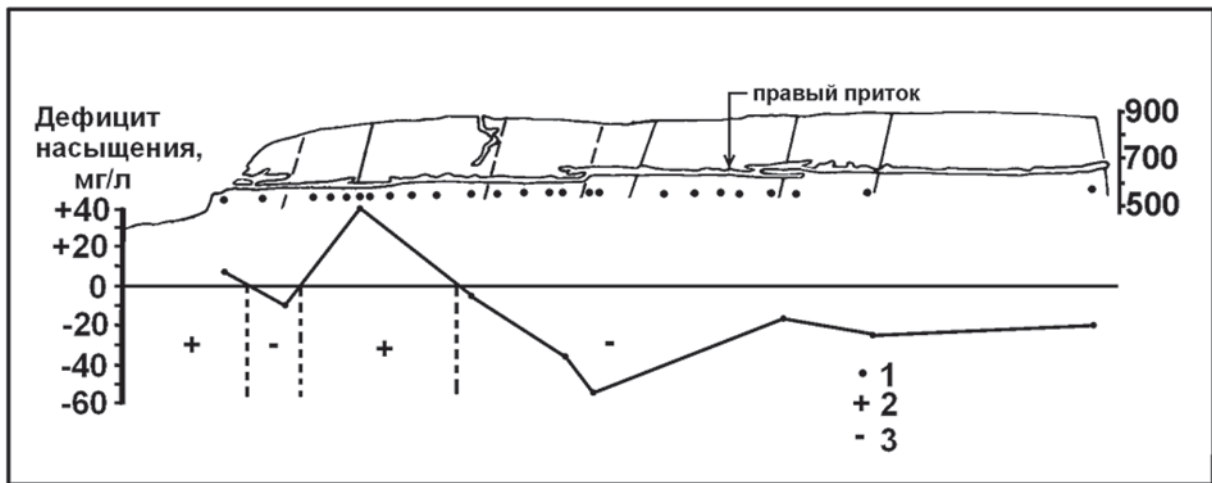


Рис. 2. Гидрохимический разрез вдоль Красной пещеры. 1 – пробы; участки: 2 – аккумуляция (отложения), 3 – растворение (вынос).

пещеры. Для этого были проведены термодинамические расчеты при различных расходах р. Краснопещерной для одних и тех же контрольных пунктов. Результаты сведены в таблицу 7. Оказалось, что при расходе $0,008 \text{ м}^3/\text{с}$ вода близка к состоянию равновесия со средой пещеры, а иногда перенасыщена. Поэтому можно предположить, что уменьшение расхода воды повсеместно приводит к осаждению кальцита. Такое положение вещей наблюдается и во многих других пещерных системах Крыма, определяя богатство их натечных образований. Это - одна из

отличительных особенностей пещер Крыма от Кавказа, где ненасыщенность карбонатом кальция подземных водотоков препятствует выпадению его в осадок. Расчеты показывают, что увеличение расхода в два раза влечет за собой резкое увеличение химической (карстовой) денудации (в 5-10 раз). В паводок эта способность резко возрастает и если для размыва известняка (эрозии) это значение в большей мере потенциально, то для коррозии - реальная цифра, так как любая физическая скорость потока значительно меньше скоростей химических реакций с участием ионов.

Таблица .7

Недостаток насыщения ионами кальция:
lgC(Ca²⁺) анал./lgC(Ca²⁺)равн. при различных
расходах р. Краснопещерная

№	Контрольный пункт (пробы взяты 19.07.66 и 19.08.68)	Недостаток насыщения моль/л при расходе:	
		0,008 м3/с	0,016 м3/с
1.	IV сифон	-0,12	-0,9
2.	III сифон	-0,25	-0,94
3.	III сифон, приток	-0,32	-0,95
4.	Развилка, из Клоаки	-0,2	-0,85
5.	Развилка, главный ход	-0,21	-1,01
6.	II сифон, верх	-0,33	-1,08
7.	II сифон, низ	-0,26	-1,0
8.	Королева	-0,19	-0,99
9.	Ход Трех капитанов	0	-1,25
10.	За I Обвальным залом	-0,06	-0,91
11.	За ванной	+0,34	-0,93
12.	Старая река	-0,09	-0,626

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные материалы, на наш взгляд, еще раз подтверждают представления автора о том, что главным генетическим содержанием карстового рельефообразующего процесса является коррозия и хемогенная седиментация.

Следуя такому подходу, мы однозначно расставим по своим местам роль и значение других морфогенетических факторов, действующих в карстовых геосистемах. Коррозия природными водами (или техногенными в антропогенно-активированном карсте) горных пород запускает карстовый процесс. Затем, после возникновения спелеоформы, она может отойти в тень, дав простор гравитационным, эрозийным и др. процессам, или действовать с ними вместе, или снова доминировать (например, при подтоплении древних полостей, которые покинули карстовые водотоки, в новом морфогенетическом цикле развития территории), выстраивая тем самым фило- и онтогенетическую эволюцию карстовых форм. Но без первого звена этой цепочки невозможно в целом и существование карстового парагенетического комплекса процессов и явлений.

ЛИТЕРАТУРА

Аксем С.Д., Хильчевский В.К. Вплив сульфатного карсту на хімічний склад природних вод у басейні Дністра. – К.: Ніка-Центр, 2002. – 204 с.

Вахрушев Б.А. О генетическом содержании карстового рельефообразующего процесса // Спелеология и карстология. - №2, 2009. – С. 30-35.

Гаррелс Р.М., Крайст И.Л. Растворы, минералы, равновесия. – М.: Мир, 1968. – 367 с.

Дублянский В.Н., Шутов Ю.Н. Основные проблемы гидрохимии карбонатного карста. // Замлеведение. – том XII, 1977. – М.: Изд-во МГУ. – С. 108-125.

Красная пещера. Опыт комплексных карстологических исследований / Дублянский В.Н., Вахрушев Б.А., Амеличев Г.Н., Шутов Ю.И. - Москва: РУДН, 2002. - 170 с.

Физико-химические свойства элементов. Справочник. – Киев: Наукова думка, 1965. – 807 с.

Droppa V. Die Btsiehung der Flushöhlen zu den Veredungsflächen // Proc. of VI Intern. Congr. of speleol. Prague: Academia, 1976.- Vol. 3.- p.74-82.