

Географический факультет

Г.В.Цыцарин

**ВВЕДЕНИЕ В ГИДРОХИМИЮ**

**Учебное пособие для студентов-гидрологов**

Издательство Московского университета

1 9 8 8

Цыцарин Г.В. Введение в гидрохимию : Учебное пособие  
для студентов-гидрологов -М.: Изд-во Моск.ун-та,  
1988.-104 с.-ISBN 5-211-00472-8

В учебном пособии "Введение в гидрохимию" рассматриваются явления и процессы, имеющие определенное экологическое значение, в том числе и связанное с аномальными свойствами воды и водных растворов, проявляющимися в природных процессах.

Пособие предназначено для студентов-географов специальностей "Гидрология вод суши" и "Океанология"

Рецензенты: чл.-корр. АН СССР А.П.Капица,  
д-р геогр.наук Ю.Г.Симонов,  
д-р геогр.наук В.И.Пелешенко,  
канд.геогр.наук Л.Н.Горев

Печатается по постановлению  
Редакционно-издательского совета  
Московского университета

077 (02)-88 - заказное

ISBN 5-211-00472-8

© Издательство Московского университета, 1988

Разработка мер по охране окружающей среды в свете решений XXVI съезда КПСС и других основополагающих документов партии и правительства и возникновение проблемы экологического прогнозирования при составлении планов хозяйственной деятельности ведут к необходимости как можно более широкого охвата и понимания взаимосвязи географических и биологических процессов и явлений.

В пособие лекций "Введение в гидрохимию" включены некоторые разделы курса, который читает автор на географическом факультете для специальностей "Гидрология вод суши" и "Океанология". Основное внимание в лекциях уделяется явлениям и процессам, имеющим определенное экологическое значение, в том числе и связанное с необычными свойствами воды и водных растворов. Здесь уместно вспомнить слова Р.Хорна о том, что океаны состоят из воды, и эта главная общеизвестная истина часто ускользала от внимания океанографов, а также всех специалистов, изучающих гидросферу. Это замечание важно для развития у студента-географа экологического мировоззрения и пробуждения его интереса к современным экологическим проблемам. В пособие включены разработки автора, нашедшие отражение в статьях и лекциях, прочитанных на Высших международных гидрологических курсах при МГУ.

Пособие лекций включает 5 разделов.

Первый раздел посвящен современным экологическим проблемам, связанным, в частности, с сильным изменением вещественного баланса природных экосистем при возрастании антропогенной нагрузки, и показано возрастающее значение гидрохимических исследований.

Во втором разделе приводятся примеры проявления аномальных свойств воды и водных растворов в природных процессах.

Третий раздел посвящен основным законам общей и коллоидной химии применительно к природным водам.

В четвертом разделе показан сложный полидисперсный состав природных вод, растворимость основных компонентов. Дана характеристика основных понятий гидро-

химии, связанных со свойствами природных вод, определяемыми наличием различных растворенных веществ.

В пятом разделе рассмотрена сущность биологических процессов и их влияние на гидрохимические характеристики природных вод.

Автор выражает глубокую благодарность чл.-корр. АН СССР А.П.Капище, проф. Ю.Г.Симонову, сотрудникам кафедры гидрологии и гидрохимии Киевского университета, проф. А.И.Симонову и доц. С.Я.Вартазарову, сделавшим ряд ценных замечаний, которые были учтены при окончательной подготовке рукописи.

Автор признателен научному редактору пособия доктору геол.-мин. наук К.К.Зеленову и коллективу кафедры гидрологии суши за внимание и ежедневную помощь в работе.



# 1. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ И РОЛЬ ГИДРОХИМИИ НА СОВРЕМЕННОМ ЭТАПЕ РАЗВИТИЯ ОБЩЕСТВА

История развития капитализма показала, что в условиях частной инициативы антагонизм между человеком и природой проявляется "во всей своей отвратительной наготе". Не разумное существование с природой, а ее хищническое использование ради сиюминутной выгоды – вот главный критерий капиталистического общества.

Совсем иные взаимоотношения общества и природы при социализме. Они носят рациональный характер, ибо становится реальным комплексное долгосрочное планирование на основе расчета потребляемых и возобновляемых природных ресурсов, а также размещение производительных сил с учетом не только экономических, но и экологических факторов.

Вскоре после образования Советского государства были разработаны первые нормативы и государственные стандарты по качеству многих природных компонентов. Бурное развитие народного хозяйства вызвало необходимость дальнейшего совершенствования системы рационального природопользования и охраны окружающей среды. В 1960 г. в нашей стране был принят "Закон об охране природы" а в 1970 г. "Основы водного законодательства Союза ССР и союзных республик". С 1975 г. в государственные планы развития народного хозяйства включается раздел об охране природы и рациональном использовании природных ресурсов, а при составлении проектов – прогнозирование экологических последствий. В период с 1970 по 1980 гг. был принят ряд постановлений ЦК КПСС и Совета Министров СССР, направленных на предотвращение загрязнения и рациональное использование водных ресурсов СССР, создан Государственный комитет по гидрометеорологии и охране окружающей среды и Общегосударственная служба наблюдения и контроля окружающей среды (ОГСНК), ведутся работы по созданию глобального мониторинга, разработан и утвержден ряд новых ГОСТов для воды, воздуха и почвы. В Конституцию СССР, принятую в 1977 г., внесена статья об охране и рациональном использовании

природных ресурсов (ст.18). В "Основных направлениях экономического и социального развития СССР на 1981-1990 гг. и на период до 2000 г.", принятых на XXVI съезде КПСС, предусмотрена широкая программа мероприятий по охране окружающей среды, рациональному природопользованию и воспроизводству природных ресурсов.

Чтобы прогнозировать экологические последствия хозяйственной деятельности, наряду с комплексной оперативной информацией о состоянии окружающей среды, необходимо иметь ясное представление о функционировании природных экосистем и возможных путях антропогенного воздействия на них. Но прежде следует кратко напомнить о взаимоотношениях человеческого общества с окружающей средой, особенно на современном этапе его развития.

### 1.1. Взаимодействие общества и природной среды

В начальном периоде развития общества человек выступал в качестве собирателя даров природы (охота, рыболовство, сбор диких культур и т.д.) был составной частью экосистемы, подчиняясь всем законам ее развития. На протяжении многих веков, даже после эпохи "промышленных революций" человеческое общество лишь количественно перемещало, концентрировало, воспроизводило или рекомбинировало те вещества и материалы, которые так или иначе существовали в окружающей среде. В известном смысле человечество оставалось на уровне собирателей даров природы, поскольку при всех условиях априорно предполагалось наличие в доступном количестве и приемлемом качестве трех основных природных компонентов: воды, воздуха и почвы.

Мы являемся современниками принципиально нового этапа развития общества. В течение сравнительно короткого промежутка времени - жизни одного поколения - человечество овладело ядерной энергией, освоило космические скорости, раскрыло тайну наследственности, обнаружило существование антибиотиков и синтезировало массу соединений - сульфамиды, пестициды, детергенты, пластмассы и другие, - совершенно

незнакомые, "чуждые" для экосистемы Земли и поэтому выпадающие из биологического круговорота. Резко интенсифицировался кругооборот вещества, увеличился его объем и изменились природные соотношения мигрирующих веществ. В результате действия радиоактивных изотопов и синтетических веществ, особенно в бактериальном мире, появились устойчивые штаммы мутантов с измененными циклами жизнедеятельности, что еще более нарушило экологическое равновесие.

Возросшие возможности медицины обеспечили снижение детской смертности и продление человеческой жизни, что привело к быстрому росту населения Земли (рис.1), которое в 1980 г. превысило 4,5 млрд. Предполагается, что к 2000 г. численность населения достигнет 7,5 млрд. Одновременно всевозрастающими темпами происходит урбанизация. Так, по имеющимся данным, к 2000 г. до 95% населения США сосредоточится в городах (рис.2). Этот процесс наблюдается и в других стра-

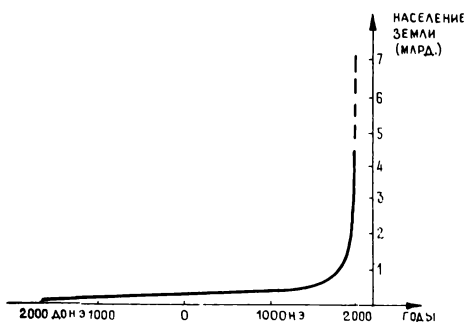


Рис.1. Численность населения Земли до 2000 г (прогноз)

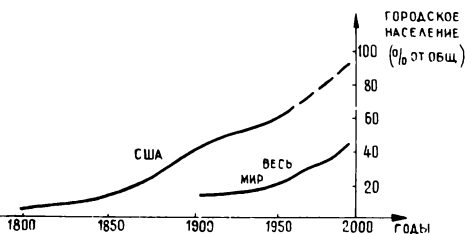


Рис.2. Численность городского населения США и всего мира до 2000 г (прогноз)

нах. Образование огромных скоплений населения — гигантских мегаполисов — создает ряд проблем, и одной из главных является их водоснабжение и обработка, удаление больших объемов сточных вод.

Одновременно повышается уровень жизни, что в конечном итоге приводит к увеличению энергетических затрат. Биологически минимальный для поддержания жизни расход энергии на 1 человека составляет около 12 тыс. кДж в день, или около 4,5 млн. кДж в год. Этот "пищевой" рацион энергетически соответствует сжиганию всего около 125 л нефти. В 1978 г. человечество тратило энергии в 15 раз больше, чем ему было необходимо как биологическому виду. К 2000 г. этот уровень еще более возрастет (до 25 раз). Все эти процессы обусловили появление энергетической проблемы, необходимость разрешения которой делается все более и более острой. Если за последние 100 лет энергетические затраты человечества возросли в 1000 раз, то для обеспечения нормального развития общества на современном этапе темпы роста выработки энергии должны быть значительно выше. Следует напомнить, что несмотря на энергичные поиски новых видов источников энергии, большая ее часть до сих пор производится ТЭЦ. При работе на каменном угле 1 кВт.ч, помимо теплового загрязнения, эквивалентен поступлению в окружающую среду около 100 г золы и шлака, 5 г  $NO_2$ , 15 г  $SO_2$ , 1000 г  $CO_2$  и потреблению 750 г  $O_2$ . При дыхании человека кислород расходуется лишь частично и изменение состава воздуха таково (в %):

вдох:  $O_2$  21  $CO_2$  - 0,03  $\left\{ \begin{array}{l} N_2 - 78,04 \\ Ar - 0,93 \end{array} \right.$

выдох:  $O_2$  - 16  $CO_2$  - 5,03  $\left\{ \begin{array}{l} N_2 - 78,04 \\ Ar - 0,93 \end{array} \right.$

При сжигании же топлива потребление кислорода практически полное. По расчетам, пробег автомобиля средней мощности на 100 км по потреблению кислорода эквивалентен дыханию одного человека в течение года.

За миллионы лет в экосистеме Земли выработалось большое число взаимосвязанных, противоположно направленных процессов, компенсирующих в определенных пределах естественные колебания вещества и энергии с помощью механизма саморегуляции, построенного по принципу обратной связи. Подобные механизмы носят название "гомеостаз" применяемое для описания систем, способных поддерживать относительное постоянство наиболее важных для данного процесса характеристик при значительном изменении второстепенных. Изменение кругооборо-

та и появление "чуждых" веществ, а также появление мутанных организмов в какой-то мере уже нарушило гомеостаз экосистемы Земли, что привело в некоторых районах к перестройке как наземных, так и водных экосистем, причем метаморфизация последних в силу их особенностей протекает значительно интенсивнее.

Таким образом, человеческое общество в современный период своего развития выступило во взаимоотношениях с природой как качественно новый фактор, и перед ним впервые за все время его существования возникла проблема ограниченности природных ресурсов, особенно воды. Появились проекты всевозможных опреснительных установок, в том числе и ядерных, транспортировки айсбергов из Антарктики и пр. Наличие воды достаточно-го количества и нужного качества стало в большинстве случаев определяющим фактором при принятии тех или иных хозяйственных решений.

Причиной более интенсивного метаморфизма водных экосистем по сравнению с наземными является принципиальное отличие в их функционировании.

### 1.2. Различия в функционировании наземных и водных экосистем

Различия наземных и водных экосистем видны из соотношения зоо- и фитомасс. Если в наземной экосистеме эта величина колеблется от 100:1 до 1000:1 (во влажных районах), то в водной экосистеме она значительно ниже. Это является следствием разного характера утилизации энергии и более медленных темпов развития и трансформации наземных экосистем.

В неизменном виде экосистема может существовать лишь в условиях относительного постоянства притока солнечной энергии и равновесия в приходной и расходной частях баланса вещества, когда их естественные флуктуации могут быть скомпенсированы механизмом саморегуляции. Рассмотрим сначала энергетическую сторону функционирования наземных и водных экосистем.

Значительная часть энергии, ассимилируемой экосистемой, расходуется на испарение. В водной среде эта величина составляет около  $1/2$ , в наземных условиях около  $1/4$ . Однако в водной среде испарение не имеет прямого влияния на функционирование экосистемы, а связано с ней лишь через температурные условия. В наземной же системе примерно половина энергии, расходуемой

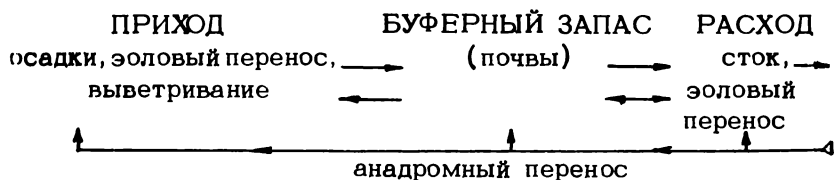
непосредственно на испарение. в вегетационный период во влажных районах затрачивается на транспирацию. Подсчитано, что в среднем 90 г транспирированной воды соответствует 1 г  $\text{CO}_2$ , ассимилированному при фотосинтезе. Энергетические затраты при этом составляют соответственно 203 и 10,8 кДж, т.е. энергия, затраченная на транспирацию, примерно в 19 раз выше, чем на фотосинтез. Таким образом, КПД наземной экосистемы, рассчитанный по соотношению фотосинтез-транспирация, очень мал и составляет не более 5%.

Основная причина низкого КПД наземной экосистемы в том, что растению для образования органического вещества, помимо энергии, необходимы различные минеральные компоненты, поступающие с почвенными растворами через корневую систему. По использованию необходимых веществ поступивший в листья объем воды удаляется главным образом путем транспирации, поскольку обратному движению препятствует осмотическое давление. В гумидных районах концентрация веществ в почвенном растворе мала, следовательно, необходим большой объем раствора, а поэтому велика и транспирация. Во влажных тропиках, например, отношение транспирации к фотосинтезу составляет более чем 100:1, т.е. КПД меньше 1%. В сухих районах транспирация резко снижается из-за слабой увлажненности почв и связанной с этим высокой общей концентрацией почвенного раствора. Развитие наземной экосистемы в тундре ограничивается недостатком энергии на транспирацию, в пустыне - перегревом растения при ее снижении ниже критического уровня. Следует заметить, что повышая концентрацию необходимых веществ в почвенном растворе при удобрении, мы тем самым повышаем КПД фотосинтеза, снижая энергетические затраты на транспирацию.

В отличие от наземной, водная экосистема не имеет подобных ограничений и при поступлении дополнительного количества биогенных веществ способна быстро реагировать на это соответствующим увеличением биомассы. Как уже отмечалось, одним из видов антропогенного воздействия на окружающую среду является нарушение вещественного баланса, связанного с интенсификацией и метаморфизацией в миграции веществ, в том числе и биогенных. Каков же вещественный баланс экосистемы и возможности количественной оценки его составляющих?

### 1.3. Составляющие вещественного баланса экосистемы

Если на каком-то участке земной поверхности длительное время существует неизменный биоценоз, то это в первую очередь свидетельствует о наличии динамического равновесия в балансе вещества (энергетический баланс в пределах колебаний солнечной активности и климата, по-видимому, можно считать постоянным). В упрощенном виде (без обмена с грунтовыми водами) вещественный баланс наземной экосистемы может быть представлен следующей схемой:



Как видно из схемы, количество вещества, выносимого стоком, должно быть уравновешено его поступлением с осадками и анадромным переносом (этим термином обозначается перенос вещества биологическим путем против направления стока — вылет комаров, мошки из низин на водоразделы, гибель проходных рыб в верховьях рек после нереста и др.). Эоловый перенос участвует как в приходной, так и в расходной частях баланса. Поступление вещества при выветривании, вероятно, имеет в этой схеме меньшее значение (скорость миграции вещества значительно ниже) и проявляется главным образом в формировании макросостава природных вод. Основными же источниками биогенных веществ и микрокомпонентов, необходимых для нормального функционирования экосистемы, являются осадки, эоловый и анадромный перенос. К сожалению, пока можно дать только очень приближенную качественную оценку этих процессов. Приведем некоторые примеры.

При эоловом переносе происходит перемещение вещества воздушными потоками в виде пылевых, аэрозольных и газовых компонентов. При транспирации вместе с парами воды в атмосферу вовлекаются различные химические соединения, включающие биогенные вещества и микроэлементы. Установлено, что часть компонентов парообразной фракции под влиянием солнечной радиации способна к аг-

ломерации и образованию аэрозолей, являющихся ядрами конденсации для летних облачных элементов. Кроме того, они создают "воздушный фонд вещества" в экосистеме, частично вымываемый и вносимый в почву осадками и, возможно, усваиваемый растительностью непосредственно из атмосферы. Наблюдения в лесах на склонах Аппалачей показали, что в лесном воздухе присутствует около 20 микроэлементов. По-видимому, эоловый перенос способствует обмену веществами между отдельными частями экосистемы. Необходимо отметить, что количественная оценка перемещения вещества в атмосфере весьма затруднительна, поскольку перенос происходит на разных горизонтах с различной его концентрацией и скоростью, причем скорости относительно велики, а концентрации малы. Кроме того, эти параметры сильно варьируют во времени и пространстве.

Атмосферные осадки содержат, помимо макрокомпонентов, соединения азота и фосфора и многие микроэлементы, необходимые для развития организмов. Часто содержание микрокомпонентов, например, цинка и меди, в дождевой воде в летний период на порядок выше, чем в поверхностных водах. Химический состав атмосферных осадков отражает характер эолового переноса ниже зоны выпадения дождя и в какой-то мере может дать информацию о прямом поступлении вещества в экосистему, но общей количественной оценки эолового переноса на базе этих данных сделать нельзя.

Наиболее сложно количественно оценить величину анадромного переноса, хотя имеющиеся данные показывают, что в некоторые периоды весенне-летней вегетации он может играть весьма существенную роль. Например, при массовом вылете комаров их биомасса в лесотундре может иногда достигать 5 кг/га (при весе особи 3-7 мг), обновляясь примерно через 10 дней. Организм насекомых содержит биогенные вещества и многие биологически активные микроэлементы. О высокой питательной ценности организмов насекомых свидетельствует тот факт, что насекомоядные растения типа росянки могут развиваться на почвах, где биологически необходимых веществ очень мало. После перелета из низин на склоны и водораздельные участки (радиус миграции в среднем 10 км) и последующего отмирания особи перенесенные таким образом биогенные вещества поступают в экосистему. По приблизительным подсчетам общая масса комаров и мошки, пе-



ролетающих с низинных участков на водоразделы в период весенне-летней вегетации, в переводе на биологически важные микроэлементы дает величину, близкую к выносу этих веществ со стоком.

Антропогенное нарушение вещественного баланса экосистемы может происходить не только в виде прямого поступления отходов производства в атмосферу или воду, но и при косвенном воздействии на другие пути переноса вещества. Например, вырубка леса может существенно изменить характер эолового переноса и атмосферных осадков, а интенсивное уничтожение комаров и мошки — резко снизить поступление веществ при анадромном переносе. Неудачи экологического прогнозирования, связанные с проявлением совершенно неожиданных эффектов, особенно часто наблюдаются именно в тех случаях, когда антропогенное воздействие изменяет характер эолового или анадромного переноса. Известны случаи гибели древесной растительности на таежных водоразделах после уничтожения комаров и мошки. Вскоре после введения в строй канала, построенного в степном районе для водоснабжения, наблюдалось сильное ухудшение качества воды из-за повышения ее цветности и окисляемости. Это произошло в результате водного выпщелачивания растительной массы перекасти-поля, снесенного в канал. Вскоре после окончания строительных работ резкое увеличение популяции этого сорняка наблюдалось во всей зоне их проведения. Для конькобежных соревнований был расчищен от снега участок небольшой степной реки выше крупного населенного пункта, что неожиданно нарушило его водоснабжение. Оказалось, что увеличение подледной освещенности после расчистки снега заметно усилило развитие зимних форм планктона, массы которого забили фильтры городского водопровода.

Как уже отмечалось, механизм гомеостаза обеспечивает постоянство экологически важных характеристик, но лишь в определенных пределах флуктуаций вещества и энергии. При превышении предельно допустимой антропогенной нагрузки данной экосистемы гомеостаз нарушается, начинается перестройка пищевых цепей и изменение видового состава, т.е. изменяется весь биоценоз. При этом, естественно, нарушается и превращается в необратимый линейный процесс сложившийся баланс на основе кругооборота вещества. Если же воздействие не превысило пределов устойчивости экосистемы, то меха-

низм гомеостаза достаточно быстро возвращает экологически важные показатели к уровню, близкому к исходному. Соответственно устанавливается и баланс на основе несколько измененного кругооборота вещества.

При экологическом прогнозировании и контроле за состоянием окружающей среды одной из наиболее важных проблем является установление предельно допустимой нагрузки на экосистему и фиксирование начального этапа ее перестройки при антропогенном нарушении вещественного баланса, превышающем возможности гомеостаза. Возникающие трудности связаны с тем, что из-за недостатка или полного отсутствия информации, необходимой для количественной оценки величины эолового и анадромного переноса вещества, составление вещественного баланса любой отдельной экосистемы произвести нельзя. Для косвенного решения этой проблемы намечаются два направления:

1. Развитие систематических наблюдений за водными экосистемами. Из-за отсутствия энергетических ограничений, свойственных наземным экосистемам, их реакция при нарушении вещественного баланса происходит очень быстро. Выявленное наблюдениями изменение видового состава и численности гидробионтов служит качественным показателем нарушения вещественного баланса и является основным элементом биологического мониторинга, внедряемого в сеть ОГСНК.

2. Увеличение и уточнение гидрохимической информации для получения достоверных количественных данных об изменениях в вещественном балансе экосистемы. Эти исследования проводятся в рамках гидрохимического мониторинга, также осуществляемого в системе ОГСНК.

Данные по стоку вещества в настоящее время единственный источник информации о количественном изменении вещественного баланса. Естественно, что получить прямую характеристику вещественного баланса по изменению величины одной из его составляющих не представляется возможным. Поэтому оценка производится относительно фона – величины, для которой условия считаются ненарушенными. Таким образом, познание стока как географического фактора в самом широком смысле, на важность изучения которого неоднократно обращал внимание С.Д.Муравейский, в связи с совре-

мощными экологическими проблемами получает новый, чрезвычайно важный аспект. Источником данных для характеристики стока вещества является гидрохимия, чем и объясняется ее всевозрастающее значение в охране и контроле за состоянием окружающей среды и рациональном природопользовании. Конечно, не только наблюдения за стоком вещества составляют сущность современных гидрохимических исследований. Диапазон их очень велик и все более возрастает.

#### 1.4. Содержание и задачи современной гидрохимии

Гидрохимия – наука, изучающая химический состав природных вод (атмосферных, поверхностных, подземных, морских) и его изменения во времени и пространстве, в причинной взаимосвязи с химическими, физическими и биологическими процессами, протекающими в воде и окружающей среде, с целью контроля, регулирования, рационального использования и охраны водных ресурсов. Гидрохимия возникла на стыке гидрологии и химии. Ее можно также отнести к одному из разделов геохимии – геохимии гидросферы. При изучении различных объектов гидросферы гидрохимические исследования строятся на основе химических методов. Поэтому проблемы, решаемые в гидрохимии, могут относиться как к системе наук о Земле, так и к области химических наук.

Помимо исследования стока растворенных веществ и выявления влияния антропогенных факторов на химический состав природных вод и составления балансов химических веществ для отдельных водных объектов и регионов, заметное место занимают изучение миграции биогенных веществ в связи с биологическими процессами, гидрохимическое картирование, применение математических методов, разработка гидрохимической типизации природных вод и прогнозирование химического состава с учетом антропогенной нагрузки.

Существенное значение имеет разработка научно обоснованной системы наблюдения и контроля за химическим составом водных объектов. Получаемая в настоящее время гидрохимическая информация основана на отборе и последующем анализе единичных проб. Химический состав природных вод имеет сильную пространственно-временную неоднородность, и если отбор произведен в момент, когда химические параметры в результате естественных флуктуаций или искусственных воздействий силь-

но отличаются от средних значений, полученная информация будет искажена и недостоверна. В то же время частота и амплитуда этих флуктуаций очень мало изучены. Это связано как с системой наблюдений, так и со специфическими ошибками, свойственными вообще наблюдениям дискретного характера. В зависимости от интервала дискретности измерения полученные данные будут содержать неизмеренные более высокочастотные компоненты. Суммируясь по частоте и амплитуде, эти компоненты становятся неразличимыми. Происходит так называемое "перепутывание" частот, или элиасинг. Примером элиасинга служит известный киноэффект: вращение колеса по-возки в сторону, обратную ее движению. Чем больше амплитуда флуктуаций в высокочастотной области, тем значимей элиасинг искажения. Следует отметить, что антропогенные нагрузки создают флуктуации главным образом в высокочастотной области. Элиасинг не устраняется математическими приемами, и его можно подавить лишь когда интервал дискретности наблюдений меньше или равен частоте флуктуаций измеряемого параметра. Такой характер наблюдений может быть обеспечен с помощью автоматизированных установок с высокочувствительными быстродействующими датчиками. Поэтому разработка новых, главным образом, автоматизированных методов химического анализа природных вод является важным направлением гидрохимических разработок. Большие надежды возлагаются также на получение оперативной информации с помощью искусственных спутников Земли и аэрофотосъемок.

## 2. СВОЙСТВА ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ. ИХ ПРОЯВЛЕНИЕ В ПРИРОДНЫХ ПРОЦЕССАХ И ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

Свойства воды и водных растворов отличаются от свойств большинства других веществ и являются аномальными, определяя в той или иной степени особенности природных и биологических процессов.

### 2.1. Главная аномалия воды

Вода имеет необычайно высокие температуры плавления и кипения. Между молекулярными массами водород-

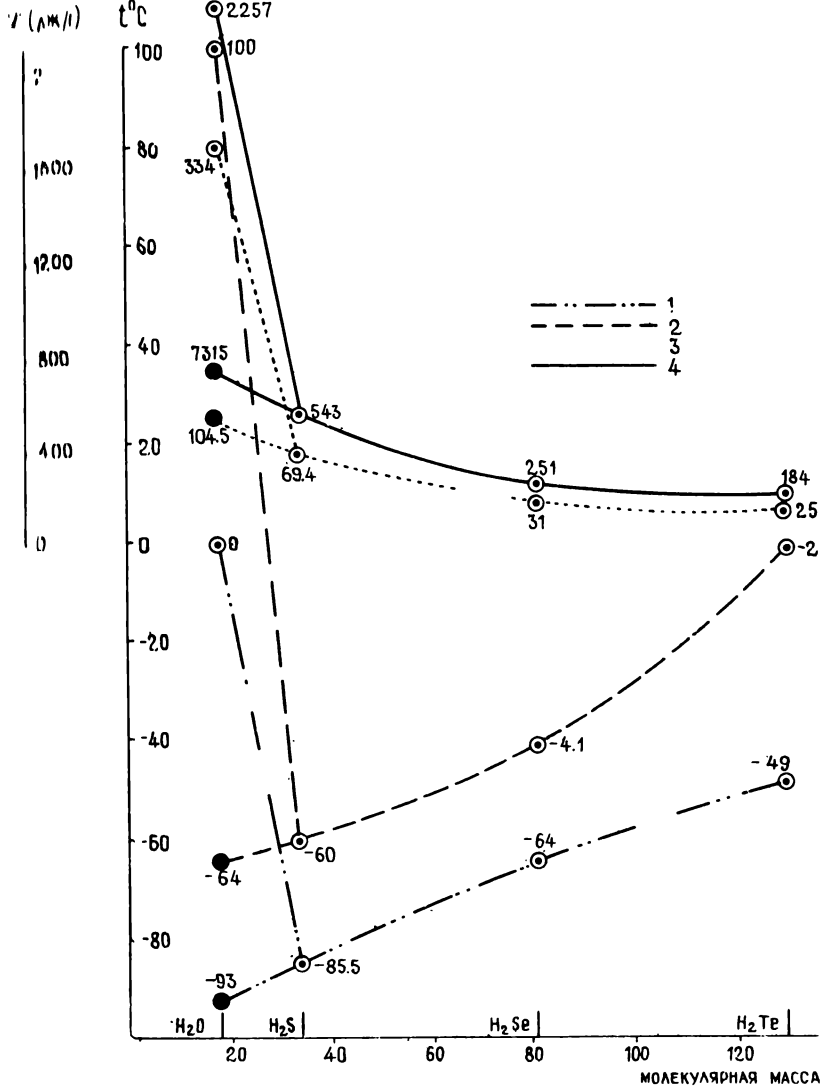


Рис.3. Температуры плавления, кипения, скрытая теплота плавления, скрытая теплота парообразования соединений Y1 группы с водородом: 1 - температура плавления, 2 - температура кипения, 3 - скрытая теплота плавления, 4 - скрытая теплота парообразования

ных соединений элементов, входящих в У1 группу таблицы Менделеева, и их температурами плавления и кипения наблюдается хорошо выраженная зависимость: с уменьшением молекулярной массы эти температуры снижаются (рис.3). Экстраполяция кривых показывает, что для  $H_2O$  "нормальные" температуры плавления и кипения должны составлять  $-93^{\circ}C$  и  $-64^{\circ}C$ , а не  $0^{\circ}C$  и  $+100^{\circ}C$  соответственно. Аномальный сдвиг достигает  $93^{\circ}C$  и  $164^{\circ}C$ . Скрытая теплота плавления и испарения воды также аномально велики и являются наиболее высокими из всех веществ (табл.1). Характерно, что аномально высоким температурам и скрытой теплоте фазовых переходов соответствуют большие значения дипольного момента и диэлектрической проницаемости. Из-за возникновения магнитных взаимодействий и водородных связей молекулы воды образуют определенную структуру и при фазовых переходах разъединяются с большими затратами энергии. Однако даже наиболее эффективные современные методы исследования, позволившие разобраться в структуре таких чрезвычайно сложных биомолекул, как ДНК и миоглобин, пока не привели к окончательному пониманию структуры воды, что говорит о ее большой сложности.

Таблица 1  
Температура ( $^{\circ}C$ ) и скрытая теплота (кДж/кг) фазовых превращений водородных соединений элементов  
У1 группы

| Элемент | Соединение | Молекулярная масса | Плавление              |        | Испарение (при температуре кипения) |        |
|---------|------------|--------------------|------------------------|--------|-------------------------------------|--------|
|         |            |                    | $^{\circ}C$            | кДж/кг | $^{\circ}C$                         | кДж/кг |
| Te      | $H_2Te$    | 129,6              | -48,9                  | 28,0   | -2,2                                | 183,0  |
| Se      | $H_2Se$    | 81,0               | -64,0                  | 31,0   | -41,3                               | 252,0  |
| S       | $H_2S$     | 34,1               | -85,5                  | 69,5   | -60,3                               | 548,1  |
| O       | $H_2O$     | 18,0               | $-93/0,0$ <sup>1</sup> | 334,1  | -64/+100                            | 2263,0 |

<sup>1</sup> В числителе показана температура, полученная при экстраполяции кривой, в знаменателе - фактическая.

Величины скрытых теплот плавления и испарения, которые для воды являются самыми высокими из всех, имеют важное экологическое значение. От скрытой теплоты плавления зависит термостатирующий эффект в точке замерзания, что резко замедляет скорость фазового перехода лед-жидкость и обратно, предохраняя экосистемы Земли от катастрофических половодий или быстрого образования ледяного покрова. Высокая скрытая теплота испарения регулирует перенос тепла и влаги в атмосфере.

## 2.2. Вода как растворитель. Гидратация, электро-стрикция

В чистой воде в той или иной мере растворяются практически все вещества, особенно хорошо – большинство солей. Лишь некоторые искусственные материалы (например, тефлоны) инертны к воздействию воды. Следует заметить, что создание таких материалов было одним из ключевых моментов в решении проблемы выращивания кристаллов кремния и германия для полупроводниковых электронных приборов.

Сильная растворяющая способность воды связана с высокими значениями дипольного момента и диэлектрической проницаемости<sup>1</sup>. В водной среде электростатические силы, удерживающие ион в кристаллической решетке, снижаются в 81 раз. В зависимости от заряда ион окружается соответственно ориентированными полярными молекулами воды, суммарная энергия их тепловых колебаний превышает электростатическую силу стяжения кристаллической решетки. В водной среде ион гидратирован, т.е. существует в комплексе с молекулами воды, создающими вокруг него оболочку различной толщины. Степень гидратации иона может быть различной в зависимости от плотности заряда: чем она выше, тем сильнее гидратирован ион. Катионы, имеющие меньший ионный радиус, чем анионы, гидратируются сильнее. С уве-

---

<sup>1</sup> Интересно отметить, что для ядовитых и биологически высокоактивных веществ эти величины, как правило, выше. Так, дипольный момент у синильной кислоты выше, чем у воды примерно на 60%, а у сульфамидов больше чем в 2 раза.

личением заряда иона гидратации возрастает. Кроме того, может меняться и сам характер гидратации. Так, при растворении 0,5 молярного раствора  $NaCl$  в 1000 г чистой воды при  $25^{\circ}C$  объем оказывается меньше расчетного примерно на 5 мл, а вязкость возрастает на 10%. При растворении  $KCl$  до 3-молярной концентрации вязкость не растет, а даже несколько снижается. По этому признаку ионы можно подразделить на три группы:

- 1) упрочняющие структуру раствора -  $Li, Na, SO_4$ ;
- 2) сильно упрочняющие -  $Mg, Ca$
- 3) разрушающие структуру -  $K, Cs, Cl, Br, J$

Уменьшение объема раствора при растворении упрочняющих структуру электролитов носит название электрострикции. Этот эффект проявляется в виде заметного снижения уровня водоемов при образовании рассолов электролитов типа  $Na_2SO_4, MgSO_4$  и его игнорирование приводит к завышению величины испарения при составлении водных балансов минеральных озер.

### 2.3. Теплоемкость

Важной характеристикой воды является ее теплоемкость, которая в 3-30 раз выше, чем у других веществ. Лишь водород и жидкий аммиак имеют более высокую теплоемкость. Так, при  $0^{\circ}$  удельная теплоемкость воды составляет 4,22 кДж/(кг·K), дерева - 2,51, керосина - 2,09, спирта - 1,26, сухого песка - 0,83, железа - 0,42, платины - 0,13, ртути - 0,13 и т.д. Поэтому при получении одинакового количества тепла вода в водоеме нагревается в 5 раз медленнее, чем сухая песчаная почва на его берегу, и во столько же раз дольше сохраняет тепло. На этом основано смягчающее действие водоемов на перепады температур. С высокой теплоемкостью воды связаны большой перенос тепла водными течениями, нагревание атмосферы (напомним, что охлаждение  $1\text{ м}^3$  воды на  $1^{\circ}C$  эквивалентно нагреву  $1000\text{ м}^3$  воздуха на  $3^{\circ}C$ ).

У всех веществ (кроме ртути) теплоемкость с повышением температуры возрастает. Для воды же наибольшая удельная теплоемкость наблюдается при  $0^{\circ}C$  (4,22 кДж/(кг·K)). По мере повышения температуры она постепенно снижается и при  $32-37^{\circ}C$  достигает минимума - 4,181...4,168 кДж/(кг·K). При даль-



при повышении температуры теплоемкость воды, как и других веществ, начинает увеличиваться, но даже при  $100^{\circ}\text{C}$  остается меньше, чем при  $0^{\circ}\text{C}$ . Следует отметить, что поддержание температуры тела в пределах  $32-34^{\circ}\text{C}$  характерно для всех теплокровных организмов, так как при этом обеспечивается минимальный расход энергии на подогрев. У ехидны, ленивца и утконоса нормальной температура  $32-33^{\circ}\text{C}$ , у остальных -  $36-37^{\circ}\text{C}$ .

По мере увеличения концентрации водного раствора теплоемкость снижается, достигая при высоких ее значениях теплоемкости льда -  $2,1 \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K})$ . Это свойство водных растворов связано с появлением малоизвестного эффекта - "гелиотермия". Если водоем заполнен высокоминерализованной водой, а сверху перекрыт небольшим ( $1-1,5 \text{ м}$ ) слоем пресной или слабоминерализованной воды, то подстилающие слои будут нагреваться сильнее, чем поверхностные. Подобная система имеет большую устойчивость к перемешиванию, и при выхолаживании слои играют роль термостата. Так, по наблюдениям, проведенным в Хакасии в начале ноября, температура подобного озера на поверхности составляла  $+3^{\circ}\text{C}$ , а на глубине  $2 \text{ м}$  достигала  $+16^{\circ}\text{C}$ . Эффект гелиотермии широко используется в бальнеологической практике для горячих солевых ванн. Так, на курорте Моллакара в Туркменистане гелиотермический нагрев достигает  $+60^{\circ}\text{C}$ .

Подобные "гелиоловушки" начинают создавать искусственно, используя накопленное тепло для различных форм обогрева.

## 2.4. Вязкость

Вязкость характеризует внутреннее трение в данном веществе, т.е. силу, препятствующую отрыву молекулярных или ионных компонентов друг от друга. От величины вязкости зависят скорости процессов массопереноса. Ею определяется скорость диффузии, а следовательно, и интенсивность биохимических процессов, осмотическое давление, электропроводность и другие особенности растворов. От вязкости зависят сопротивление при перемещении тел в жидкости, скорость падения взвешенных частиц, величина коэффициента фильтрации и т.д.

Различают динамическую вязкость, характеризующую величину сопротивления сдвигу слоев жидкости на

поверхности какого-либо инородного тела, и кинематическую, представляющую отношение динамической вязкости к плотности. Ниже рассматривается динамическая вязкость.

Вязкость чистой воды очень мала и составляет при 0°C и давлении 1 атм. 1,787 сантипуаз (сП – 0,01 дина см<sup>-1</sup> или 10<sup>-3</sup> Па·с). По сравнению с другими веществами вода – неотъемлемый компонент биологических процессов – по малой вязкости приближается к неорганическим веществам (В тех же условиях вязкость некоторых веществ составляет: анилина – 10,2, глицерина – 1500, патоки – 25 000 сП). Малая вязкость воды предопределяет высокие скорости диффузии и интенсивности биологических процессов в водной среде.

### Влияние внешних условий на вязкость чистой воды

Вязкость чистой воды в большой степени зависит от температуры. Если при 0° вязкость составляет 1,787 сП, то при 100°C – 0,283 сП, т.е. снижается в 6 раз. Для других веществ снижение составляет лишь десятки процентов. Эта особенность изменения вязкости воды в зависимости от температуры имеет большое значение в природных процессах. Используя формулу Стокса в спокойной воде, можно рассчитать падение частиц (табл.2).

Таблица 2

Изменение относительных величин вязкости и скорости падения частиц в спокойной воде в зависимости от температуры

| Температура, °C | Относительная<br>вязкость | Относительная<br>скорость |
|-----------------|---------------------------|---------------------------|
| 0               | 1,0                       | 1,0                       |
| 4               | 0,87                      | 1,14                      |
| 9               | 0,75                      | 1,33                      |
| 13              | 0,67                      | 1,50                      |
| 20              | 0,56                      | 1,80                      |
| 25              | 0,50                      | 2,00                      |

Таким образом, при возрастании температуры от 0 до 25°C вязкость воды снижается в 2 раза и во столько же раз возрастает скорость падения частиц. Взвеси

и холодной воде при одинаковой турбулентности потока более устойчивы, чем в теплой, чем отчасти объясняется высокая мутность весенних талых вод.

Влияние давления на вязкость чистой воды также имеет аномальный характер. Если у всех веществ вязкость при повышении давления за счет сжатия увеличивается, то для воды наблюдается обратный эффект. В интервале до 500 атм при 0°С вязкость снижается на 1,2% на каждые 100 атм, т.е. на глубинах 5000 м наблюдается снижение на 6%. При давлении 1000 атм снижение достигает 8%. Эта аномалия отчасти компенсирует нарастание вязкости при снижении температуры по мере увеличения глубины, что сохраняет примерно одинаковые условия массопереноса. Увеличение же температуры и давления с соответствующим снижением вязкости может сильно увеличить коэффициенты фильтрации подземных вод.

### Влияние растворенных веществ

При увеличении концентрации раствора в зависимости от вещества изменение вязкости имеет различный характер (рис.4).

Так, при растворении сульфатов магния при концентрации в 2 моля/кг  $H_2O$  вязкость увеличивается почти в 4 раза, тогда как в растворе *NaCl* той же концентрации повышение вязкости составит всего 30%, а в растворе *KCl* будет наблюдаться даже некоторое ее снижение (табл.3).

Таблица 3

Относительная вязкость некоторых одномольных водных растворов по отношению к вязкости чистой воды при температуре 20-25°С

| Вещество                           | Относительная вязкость |
|------------------------------------|------------------------|
| <i>MgSO<sub>4</sub></i>            | 1,95                   |
| <i>CaCl<sub>2</sub></i>            | 1,31                   |
| <i>NaCl</i>                        | 1,27                   |
| <i>NaOH</i>                        | 1,24                   |
| <i>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> | 1,09                   |
| <i>KCl</i>                         | 0,98                   |
| <i>KJ</i>                          | 0,91                   |

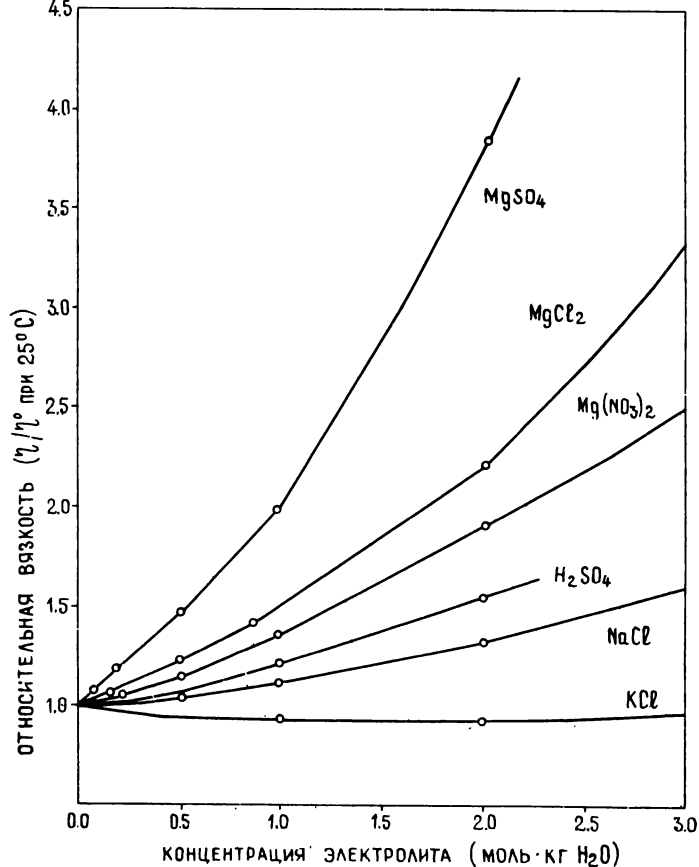


Рис. 4. Относительная вязкость растворов различных веществ в зависимости от их концентрации

Характер изменения вязкости связан с различным типом гидратации ионов (см. раздел 2.2). Поскольку в морской воде преобладает **NaCl** то вязкость ее при увеличении солёности возрастает незначительно (табл.4).

### Влияние организмов и полимеров

Имеются данные, что некоторые планктонные водоросли способны снижать вязкость воды. Например, хлорелла может снижать вязкость воды на 5%, а порфиридий круентум – до 17%. Это приводит к соответствующему ускорению диффузии и при дефиците биогенных ве-

– к повышению скорости их поступления. Однако

механизм подобного воздействия на вязкость до конца

Исследования показали также, что скорость дви-

Таблица 4

ительная вязкость морской воды при 1 атм (по отношению к вязкости чистой воды при 0°C)

| Температура,<br>°C | Соленость, ‰ |       |       |       |       |
|--------------------|--------------|-------|-------|-------|-------|
|                    | 5            | 10    | 20    | 30    | 40    |
| 0                  | 1,009        | 1,017 | 1,032 | 1,056 | 1,084 |
| 10                 | 0,738        | 0,745 | 0,785 | 0,792 | 0,812 |
| 20                 | 0,568        | 0,574 | 0,586 | 0,599 | 0,611 |
| 30                 | 0,454        | 0,460 | 0,470 | 0,481 | 0,491 |

жения некоторых морских животных превышает мощность их двигательного аппарата (например, меч-рыба развивает скорость до 120 км/ч), и здесь действуют какие-то дополнительные факторы.

В последнее время синтезированы вещества типа полиэтиленоксида – полиокса, ничтожные добавки которого в воду вызывают резкое снижение вязкости. После добавки полиокса скорость течения по трубам возрастала до 3 раз; добавка полиокса в аквариум привела к сильному ускорению в передвижении рыб, которые гибли от травм в результате ударов о стенки аквариума. Испытания корабля, к бортам которого подавался полиокс, показали заметное возрастание скорости (до 30%) одновременным снижением расхода горючего (до 20%).

Свойства полиокса уже сейчас используются при тушении пожаров, для усиления пропускной способности ливневых стоков и др.

## 2.5. Особенности фазовых переходов вода-лед

Объем льда на 9% превышает первоначальный объем воды. Образовавшийся лед плавает на поверхности воды. Увеличение объема при затвердевании аномально и свойственно помимо воды, лишь нескольким веществам. Так, объем висмута при затвердевании увеличивается на 0,3%, галлия – на 0,5%. Однако расширение воды при затвердевании больше, чем на порядок. Эта аномалия имеет огромное значение для всего облика Земли. В про-

тивном случае все водоемы, расположенные в зонах с сезонным снижением температуры ниже 0°C, заполнились бы льдом от дна до поверхности. За теплый период оттаивал бы незначительный поверхностный слой (как в вечномерзлых грунтах), и жизнь была бы возможна лишь в тропических и экваториальных широтах. Вода обладает и некоторыми другими, менее известными аномальными свойствами изменения объема при плавлении отвердевании, связанными с фазовыми переходами при высоких давлениях.

Если охлаждение воды ниже 0° происходит при высоком давлении, препятствующем расширению, то лед не образуется, и вода остается в жидкой фазе. С увеличением давления температура замерзания воды снижается примерно на 1° на каждые 100-120 атм и при давлении 2100 атм составляет - 22°C. Если давление превысит сопротивление среды к расширению, то произойдет мгновенная кристаллизация воды, а увеличение объема будет большим, чем при образовании льда в условиях нормального давления (табл.5).

Таблица 5

Увеличение относительного объема (  $\Delta V$  ,%) и снижение точки замерзания воды под давлением

| Давление, атм | Равновесная температура замерзания, °C | $\Delta V$ % | Снижение точки замерзания, атм/град |
|---------------|----------------------------------------|--------------|-------------------------------------|
| 1             | 0,0                                    | 9,0          | -                                   |
| 610           | -5,0                                   | 10,2         | 122                                 |
| 1130          | -10,0                                  | 11,2         | 113                                 |
| 1590          | -15,0                                  | 12,2         | 106                                 |
| 1970          | -20,0                                  | 12,6         | 98,5                                |

Понижение точки замерзания при увеличении давления у воды является аномальным, так как у других веществ с ростом давления температура отвердевания повышается. Эта аномалия воды имеет огромное значение в процессах морозного выветривания, поскольку развиваемое при -20°C давление воды превосходит сопротивление на разрыв даже самых твердых горных пород (например, кристаллические кварциты - 1750 атм, базальты - 1600 атм).

Аномальное снижение точки замерзания воды при увеличении давления проявляется в том, что даже без учета растворенных солей при температуре  $-3^{\circ}\text{C}$  вода на глубинах 3600 м и более не будет замерзать. Со снижением температуры замерзания воды при увеличении давления связано появление жидкой воды в днищах лодников, скольжение коньков на льду по тонкому слою воды и т.д.

При давлениях выше 2100 атм образуются другие виды льда (лед П, Ш, У, У1, УП и УШ)<sup>1</sup>, которые в отличие от обычного льда (лед 1) тяжелее находящейся с ними в равновесии воды. Интересно отметить, что зона устойчивости льда У1, образующегося при давлениях выше 6,4 тыс.атм, находится в области положительных температур. При давлении 22,4 тыс.атм температура плавления льда У1 составляет  $81,6^{\circ}\text{C}$ .

Некоторые исследователи не исключают возможности, что в глубоких слоях Земли часть воды представляет собой лед, физико-химические свойства которого нам еще неизвестны, и некоторые тектонические процессы и проявления вулканизма связаны с разогреванием льда, близкого ко льду У1, выше температуры равновесия.

Исследования твердой фазы воды продолжаются и до сих пор приносят неожиданные открытия. Например, установлено существование сверхплотной модификации атмосферного льда, устойчивой при температуре  $-173^{\circ}\text{C}$  и давлении  $10^{-5}$  атм. Плотность этой модификации составляет  $2,3 \text{ г/см}^3$  и близка к плотности гнейса ( $2,4 \text{ г/см}^3$ ).

Предполагается, что этот лед играет большую роль в физике комет и низкотемпературных планет.

## 2.6. Влияние внешних полей на свойства воды и водных растворов. "Структурная память" воды

Помимо температуры, давления, растворения различных веществ на свойства воды и растворов оказывают влия-

---

<sup>1</sup> Лед 1У, по-видимому, был зафиксирован ошибочно или крайне неустойчив, поскольку при дальнейших исследованиях его существование не подтвердилось.

ание электромагнитные поля искусственного и естественного происхождения. Накопился значительный экспериментальный материал, свидетельствующий о том, что многие свойства воды и водных растворов в какой-то мере связаны с колебаниями солнечной активности и магнитного поля Земли, магнитными бурями в ионосфере. На свойства воды и водных растворов влияют гравитационные силы и скорость движения Земли по орбите. При этом существование измененных свойств воды сохраняется определенное время и после прекращения воздействия. Это свойство воды получило название "структурная память". Причины возникновения этих эффектов до сих пор до конца неясны. Ниже изложены наиболее известные факты и экспериментальные данные.

### Омагниченная вода

Основные результаты, полученные в экспериментах с омагниченной водой, сводятся к следующему.

1. Свойства растворов наиболее сильно меняются при перемещении их относительно магнитных полей перебегающей полярности и напряженности магнитного поля 0,01–1 А/м. При этом полученные свойства сохраняются до 10 и более суток.

2. Омагниченная вода в 4 раза ускоряет затвердевание бетона, при этом его прочность возрастает на 50%. При ее испарении в паровых котлах выпадающие кристаллы накипи остаются в объеме воды и не покрывают стенок котла<sup>1</sup>. Омагниченная вода обладает повышенной смазываемостью, ускоряя и усиливая процессы флотации и улавливания пыли. В ней возрастает скорость коагуляции (иногда до 90%) и повышается растворимость многих веществ, в частности  $\text{CaCO}_3$ . Так, применение омагниченной воды на некоторых нефтяных скважинах, которые забивались выпадающим  $\text{CaCO}_3$ , привело к прекращению этого процесса и последующему растворению  $\text{CaCO}_3$ . Магнитная обработка повышает степень очистки сточных вод при биохимическом их окислении активным илом в среднем на 30%.

---

<sup>1</sup> В 1945 г. в Бельгии запатентован метод предохранения паровых котлов от накипи путем пропуска подаваемой воды через магнитное поле.



3. Магнитное воздействие на воду имеет явно выраженный сезонный характер. Минимальный эффект наблюдается в весенне-летний период, максимальный - в осенне-зимний. Например, омагничивание раствора сернокислого никеля полностью исчезает в апреле. Аналогичные явления замечены при производстве магнитных лент: качество порошка магнитной окиси железа, получаемого в водной среде, систематически меняется, причем минимум выпуска годной продукции приходится на май-июнь. Ухудшение продукции в этот период отмечено в целлюлозно-бумажной промышленности, при флотации и др.

Если вспомнить, что естественная напряженность магнитного поля Земли на 3 порядка меньше, чем при искусственном омагничивании, а сезонные колебания его составляют около 1%, то наблюдаемые эффекты труднообъяснимы. Следует отметить, что изменение объемов  $H_2$  и  $O_2$ , выделяющихся при радиоллизе воды под действием гамма-излучения, достигает в зависимости от сезона до 200%, также меняется и интенсивность коррозии. Наибольшее число землетрясений зафиксировано в обоих полушариях Земли в апреле-июне, наименьшее в декабре-феврале. По всей вероятности, здесь действуют какие-то неучтенные факторы, резко усиливающие воздействие слабых естественных полей на структуру и свойства водных растворов. В последнее время выдвинута гипотеза, что одним из таких факторов является изменение скорости движения Земли по орбите и расстояния от Солнца зимой и летом. При этом квантовые частоты протонов могут попасть в резонанс с частотой электронов и вызвать ионизацию атома водорода, что приводит к изменению свойств воды (и по-видимому, всех водородных соединений).

### Влияние слабых естественных полей

Большой и интересный материал по воздействию слабых естественных полей на свойства водных растворов собран в последние два десятилетия. Наибольший вклад в эти исследования внес итальянский ученый Дж. Пиккарди. Он заметил, что одна и та же реакция осаждения коллоидов, если она достаточно чувствительна, при прочих равных условиях протекает в разное время с различной скоростью. Статистическая обработка ре-

зультатов сотен тысяч опытов показала, что основной причиной изменения скорости осаждения коллоидов являются всевозможные возмущения в ионосфере, магнитные бури, изменения земного магнетизма, возникающие под влиянием солнечной активности. Сравнение результатов химических тестов и интенсивности солнечной активности показало почти полную их идентичность. Это позволило Дж.Пиккарди заявить, что если бы химики все отклонения от констант относили за счет погрешностей экспериментов, то мы доказали существование нового фактора.

Уместно напомнить, что у большинства организмов, особенно у высших животных и человека, перенос веществ током крови осуществляется главным образом в виде коллоидов. Естественно, что изменения внешних полей не могут не влиять на состояние и функционирование организма. А.Л.Чижевский исследовал влияние солнечной активности, теллурических полей и магнитных бурь на такие, казалось бы, несвязанные процессы, как вулканическая деятельность и рождаемость, смертность и самоубийства и вспышки эпидемий, скорость размножения сапрофитных бактерий и прирост древесины. Все эти данные привели к появлению новой науки – медицинской климатологии, или гелиомедицины (гелиобиологии).

### Влияние гравитационных полей

В последние годы в связи с полетами человека в космос появились данные, позволяющие считать, что на структуру водных растворов влияет и поле силы тяжести. В условиях невесомости отмечается заметное растворение кальция, входящего в состав костей скелета. Поскольку кальций – положительно гидратирующийся ион, укрепляющий структуру раствора, то повышение растворимости соединений кальция следует ожидать при разупорядочении структуры раствора. Отсюда можно сделать вывод, что при исчезновении силы тяжести структура воды разупорядочивается.

Можно допустить, что при определенном изменении соотношения внешних электромагнитных и гравитационных полей вода теряет свою структуру и существует в жидкой фазе в интервале  $-95...-64^{\circ}\text{C}$  (см.раздел 2.1). В связи с этим экспериментальная проверка зависимос-

ти структуры и свойств водных растворов от величины силы тяжести и других полей имеет большое значение при оценке возможного состояния воды на других планетах, а также в мантии, где сила тяжести значительно больше, чем на поверхности Земли.

### Талая вода

Замечено, что талая вода обладает способностью интенсифицировать биологические процессы. Например, семена лесного ореха, имеющие среднюю всхожесть 18-20%, после выдерживания в течение 2-3 суток в талой воде увеличивают всхожесть до 90%; наиболее бурный рост микроорганизмов в полярных областях наблюдается у кромки тающих льдов; американские фермеры утверждают, что введение в рацион кормления свиней талой воды значительно ускоряет их привес. Подобных примеров существует множество. По-видимому, быстрое пробуждение природы весной и бурное развитие растительного мира также в какой-то мере связано с влиянием талой воды.

Предполагают, что биологическая активность талой воды обусловлена структурным сходством с водой, которая находится в живом организме. Усвоение ее требует меньших затрат энергии. Объективные факты особого состояния талой воды выявлены при измерении диэлектрической проницаемости при 0°. Было установлено заметное ее изменение: через 264 с после таяния 74, через 330 с - 79, через 750 с - 81.

Интересно отметить, что конденсированная и быстро охлажденная до комнатной температуры вода в отличие от талой, нагретой до той же температуры, оказывает тормозящее действие на биологические процессы. Например, колонии водоросли эвглены зеленой, помещенные в такую воду, быстро погибают.

### 2.7 Диффузия

Диффузией принято называть явления, связанные с тепловым движением частиц. При наличии в среде градиентов концентрации или температуры частица начинает двигаться в направлении, противоположном соответствующему градиенту, который постепенно уменьшается и исчезает. Иными словами, растворенные вещества, как и газы, стремятся занять наибольший объем.

Величина диффузии определяется первым законом

Фика:

$$\Phi = -D \frac{dc}{dx},$$

где  $\Phi$  – поток вещества, проходящего через единицу площади плоскости, перпендикулярной направлению потока, в единицу времени, моль/см<sup>2</sup>·с;  $D$  – коэффициент диффузии, см<sup>2</sup>/с;  $\frac{dc}{dx}$  – градиент концентрации, моль/см<sup>4</sup>; знак " – " показывает, что направление потока обратно по отношению к градиенту.

Скорость реакции компонентов А и В прямо пропорциональна их концентрации:

$$V = K C_A \cdot C_B,$$

где  $C$  – концентрация, моль·л<sup>-1</sup>;  $V$  – скорость реакции (изменения концентрации реагентов), моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>;  $K$  – коэффициент пропорциональности, л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>

При постоянной температуре  $K$  показывает  $V$  для  $C=1$ . Например, для органического синтеза  $K \sim 10$ , для реакции нейтрализации (одна из самых быстрых реакций)  $K \sim 10^{11}$ .

Чтобы частицы прореагировали, они должны столкнуться. При этом эффективными будут лишь те столкновения, энергия которых превышает определенное значение, называемое энергией активации. Если ее не учитывать, то  $K$  определяется только скоростью диффузии, которая, в свою очередь, зависит от вязкости.

Из-за низкой вязкости вода представляет собой идеальный растворитель, обеспечивающий чрезвычайно высокие скорости реакций. Например, в процессе фотосинтеза время существования молекул хлорофилла в возбужденном состоянии измеряется пикосекундами (10<sup>-12</sup>с) т.е. близко к частоте колебания молекул воды.

## 2.8. Осмотическое давление

Появление осмотического давления обусловлено существованием полупроницаемых перегородок (мембран), которые пропускают отдельные молекулы воды, но препятствуют прохождению гидратированных ионов. Если подобная перегородка помещена между растворами разных концентраций, то из раствора меньшей концентрации в раствор большей концентрации будет переходить больше молекул воды, чем в обратном направлении. Возникает своеобразное явление перетекания воды, которое продол-

клетки до тех пор, пока не произойдет выравнивание концентраций или пока этот процесс (если он протекает в ограниченном объеме) не будет уравновешен возникающим гидростатическим давлением. Это давление называется осмотическим и измеряется в единицах давления. Оно зависит от градиента концентрации и температуры, определяющих скорость диффузии.

Изучение полупроницаемых оболочек-мембран растительных и животных клеток показало, что в действительности мембранные процессы намного сложнее. В результате их действия не только создается внутреннее давление в клетке, не допускающее ее сморщивания (так называемый тургор), но и избирательно пропускаются отдельные гидратированные ионы. Например, мембранный эффект может привести к поступлению в клетку иона калия и блокированию натрия, хотя последний имеет меньший ионный радиус.

Осмотическое давление определяется уравнением Вант-Гоффа:

$$P = \Delta C \cdot R \cdot T,$$

где  $\Delta C$  – разность концентраций солей, моль/м<sup>3</sup>;  $R$  – универсальная газовая константа (8,314 Дж/моль, К);

$T$  – температура, К;  $P$  – осмотическое давление, Па.

Так как осмотическое давление определяет тургор, или тонус организмов, его часто называют тоникой (греч. – тон, настрой), и уравнение Вант-Гоффа читается так: эквивалентные растворы различных веществ при одинаковой температуре изотоничны.

Осмотические явления широко распространены в природе, особенно в биологических процессах. Отчасти благодаря осмотическому давлению функционирует уникальный "насос", подающий воду из корней дерева к листьям и растущим побегам на высоту до 150 м (эвкалипт, мамонтово дерево). Приведем несколько примеров.

Концентрация солей в растении. На типичном солончаке вокруг центрального участка, покрытого кристаллами соли и лишённого всякой растительности, по концентрическим окружностям располагаются разные виды солянок. Дело в том, что растение может поднять воду в стебель при условии, что концентрация солей в самом растении выше, чем в почвенном растворе. Солончаковая растительность накапливает до 60–80% соли от их сухого веса. Однако превы-

сильную концентрацию насыщенного раствора в центре солончака нельзя, поэтому растительность в нем отсутствует.

**Температура раствора.** Известно, что растительность тундры характеризуется низкорослыми и стелющимися формами. Объясняется это постоянно низкими температурами и малой концентрацией солей почвенного раствора и как следствие – низким осмотическим давлением, из-за чего растения не могут поднимать высоко воду и гибнут от так называемой биологической сухости, буквально стоя в воде.

Клетки, попавшие в более концентрированный раствор, теряют внутриклеточную жидкость, сморщиваются и гибнут. Это явление носит название "плазмолиз" (греч. – растворение). На нем основано консервирование продуктов солью или сахаром.

Клетки, попавшие в менее концентрированные растворы или дистиллированную воду, набирают избыток внутриклеточной жидкости, набухают и лопаются. Это явление лизиса или гемолизиса (в отношении эритроцитов крови). У некоторых видов сине-зеленых водорослей перед отмиранием особи в клетке продуцируется автолизующий фермент, растворяющий внутриклеточные органеллы. В результате в клетке образуется раствор с повышенной концентрацией, и по законам осмоса наступает лизис, клетка лопается, а поступившие в воду биогенные и органические вещества используются молодыми особями. Такое приспособление обеспечивает устойчивое состояние всей популяции, создавая длительные периоды "цветения" водоемов. Автолизующий фермент вырабатывается при нересте у некоторых проходных рыб, что ведет к быстрому разложению их ткани после гибели и способствует ускорению поступления в воду органических веществ и других компонентов, необходимых для развития икры и личинок.

Высшие животные и человек имеют постоянное осмотическое давление (изоосмия)<sup>1</sup>. Сильная потеря солей с потом при сильных нагрузках вызывает падение осмо-

---

<sup>1</sup> Физиологическим раствором называется 0,15 н (около 8,8 г/л) раствор *NaCl* который при 37° развивает давление в 7,7 атм, изотоничное плазме крови человека.

кого давления (гипотония), что в первую очередь проявляется на питании мозга и ведет к разнообразным расстройствам здоровья (тепловой или солнечный удар). По армейским правилам перед сильными нагрузками (марш-бросок и др.) солдатам выдается пища повышенной солености или порция соли. Аналогичные явления возникают, если после длительной жажды в организм вводятся большие количества воды, — также развивается гипотония, а при очень больших количествах воды — гемолиз (лизис эритроцитов). Если в организм вводится избыток солей, например, при питье соленой воды, то механизм поддержания изотонии удаляет этот избыток в некоторые ткани (главным образом в подкожную клетчатку), куда по правилам осмоса начинает поступать вода, и возникает отек. Сам организм при этом обезвоживается.

Известное действие слабительных средств — английской или горькой соли ( $MgSO_4$ ) или касторового масла — также связано с осмосом. Эти вещества практически не всасываются в желудке и, попадая в пищеварительный тракт, создают там повышенную концентрацию солей, в результате чего клетки, выстилающие внутреннюю поверхность кишок, подвергаются плазмолизу, а извлечения из клеток жидкость наполняет кишечный тракт.

Если искусственно создать давление, превышающее осмотическое, то наблюдается явление обратного осмоса.

С помощью такого процесса, называемого также гиперфильтрацией, можно добиться практически полного обессоливания фильтруемой жидкости. В технике водоподготовки и водоочистки иногда применяются пленки с увеличенными порами. При гиперфильтрации в этом случае можно освободиться от высокомолекулярных органических соединений с частичным пропусканием солей.

## 2.9. Давление пара. Испарение и замерзание растворов. Криогидраты

Известно, что давление пара чистой воды зависит от температуры и с ее снижением падает. Если принять давление пара при  $20^{\circ}C$  за 100%, то при  $0^{\circ}C$  оно составит 25%. Даже при низких температурах (до  $-40^{\circ}C$ ) давление пара воды в твердой фазе сохраняется. Иными словами, вода способна к сублимации, и процессы испарения при низких температурах развиты весьма широко

и не могут игнорироваться при составлении водных балансов или выявлении других природных явлений.

Давление пара растворов всегда ниже, чем у чистого растворителя, и при постоянной температуре пропорционально количеству растворенного вещества (закон Рауля). Снижение давления пара растворов и падение величины испаряемости с поверхности соленых водоемов делается весьма ощутимым при минерализации выше 70 г/л (10–15% в зависимости от состава солей), что необходимо учитывать при составлении водно-солевых балансов. Поскольку пары в растворах состоят практически из чистого растворителя и концентрация по мере испарения повышается, то падение упругости пара с соответствующим снижением испаряемости происходит вплоть до начала кристаллизации.

Падение давления пара в растворах обуславливает изменение температуры кипения и замерзания. Для познания природных процессов наибольший интерес представляет собой замерзание растворов.

Точка замерзания – это температура, при которой давление паров жидкой и твердой фазы одинаково. Для чистой воды эта величина составляет 4,6 мм при температуре 0,01°C. Если в раствор при  $t = 0^\circ\text{C}$  бросить кусок пресного льда, то давление его пара будет выше, он будет переходить в раствор, и лед быстро растает. Согласно закону Рауля, температура замерзания раствора зависит от молярной концентрации растворенного вещества и природы растворителя:

$$\Delta t = K_c$$

где  $C$  – молярная концентрация любого вещества;  $K$  – коэффициент пропорциональности (град/моль), зависящий от природы растворителя. Он носит название криоскопическая константа.

Криоскопическая константа у воды самая низкая – 1,86 (уксусной кислоты – 3,9, бензола – 5,1, нафталина – 6,9).

Температурой замерзания водного раствора считается момент появления кристаллов чистого льда. Концентрация оставшегося раствора увеличивается, а температура замерзания соответственно падает. Нарастание концентрации и падение температуры продолжается до определенной величины в зависимости от природы растворителя и растворенного вещества, после чего образуется евтектика (греч. ев – хорошо, текен – плавить) – тонкая меха-



мическая смесь двух и больше твердых фаз веществ, одновременно кристаллизующихся из раствора при постоянной и наиболее низкой температуре.

При смешивании двух и более веществ температуры их плавления, как правило, снижаются по кривым, близким к параболе (рис.5). Точка пересечения называется евтектической и в зависимости от свойств смешанных веществ соответствует определенной температуре и процентному содержанию компонентов. Евтектика в системе вода-соль называется криогидратом, а евтектическая точка – криогидратной.

Евтектические и криогидратные системы широко распространены в природе. Достаточно сказать, что все погруженные горные породы являются евтектическими системами. Криогидрат сложного состава образуется при замерзании природных вод, особенно с повышенной минерализацией. Основной состав природных вод образует по анионному признаку три группы солей: хлориды,

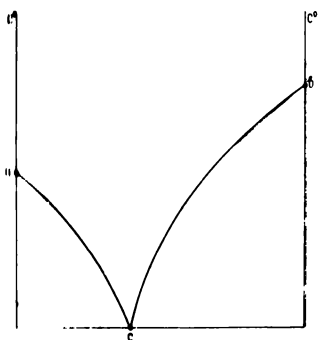


Рис.5. Диаграмма состояния системы соль-вода-лед:

- а – точка плавления воды;
- в – точка плавления соли;
- с – евтектическая (криогидратная) точка

сульфаты и карбонаты, имеющие различную температуру криогидратных точек (табл.6).

Из-за различной температуры криогидратных точек при образовании льда карбонаты и сульфаты, как правило, находятся в твердой фазе, тогда как хлориды в форме раствора заполняют внутриледные пустоты, постепенно стекают в нижние слои, и лед распресняется. Это процесс известен как "старение" льда.

Соотношение между минерализацией льда и воды, из которой он образовался, носит название коэффициента вхождения солей в лед и зависит от химического сос-

Таблица 6

Температура криогидратных точек некоторых солей

| Хлориды                                   |       | Сульфаты                                            |      | Карбонаты                                            |       |
|-------------------------------------------|-------|-----------------------------------------------------|------|------------------------------------------------------|-------|
| соль                                      | °C    | соль                                                | °C   | соль                                                 | °C    |
| $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | -54,9 | $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$           | -5,2 | $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  | -2,1  |
| $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | -33,6 | $\text{MgSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$          | -3,9 | $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ | -36,5 |
| $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   | -21,2 | $\text{K}_2\text{SO}_4$                             | -1,5 |                                                      |       |
| $\text{NH}_4\text{Cl}$                    | -15,8 | $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ | -1,2 |                                                      |       |
| $\text{KCl}$                              | -10,7 |                                                     |      |                                                      |       |

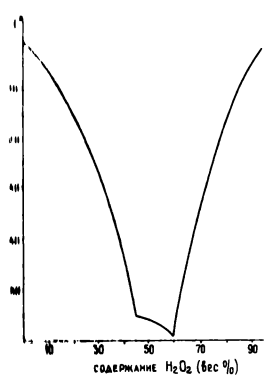


Рис. 6. Криогидратная точка смеси перекиси водорода и воды

тава воды. Так, для морской воды с преобладанием хлоридов коэффициент вхождения составляет от  $1/5$  до  $1/7$ , тогда как для сульфатных и карбонатных озер (Шира, Доронинское) достигает  $1/2$ . При образовании льда значительная часть солей поступает в оставшийся раствор. В морских водах это вызывает подледную зимнюю циркуляцию. В мелких солоноватых озерах (например, на юге Читинской области) после образования льда минерализация оставшейся воды возрастает в несколько раз (иногда больше чем в 10 раз). Описанное явление используется на практике при добыче соли и носит название "вымораживание соли"

При наступлении зимы в клетках холонокровных животных (например, лягушки) накапливается перекись водорода. Как видно из рис. 6, 50%-ная смесь  $H_2O$  и  $H_2O_2$  имеет температуру криогидратной точки ниже  $-50^\circ C$ . Криогидраты такого типа предохраняют клетки от образования в них льда и повреждения при замораживании.

Растворение вещества вызывает не только снижение температуры замерзания раствора, но и падение температуры наибольшей плотности. Это связано с изменением структуры воды, часть молекул которой расходуется на гидратацию ионов. По мере нарастания минерализации падение температуры наибольшей плотности происходит быстрее, чем температуры замерзания, и при определенной минерализации они сравниваются. Для смеси морской воды с дистиллированной эти температуры одинаковы при  $-1,33^\circ C$  и солёности 24,7‰. Выше этой солёности температура наибольшей плотности становится ниже температуры замерзания и уже не имеет физического смысла, поскольку вода замерзает раньше, чем достигает наибольшей плотности.

Соотношение этих температур предопределяет условия зимней циркуляции водоема перед ледоставом. При солёности  $< 25\text{‰}$  на поверхности водоема образуется слой более легкой холодной воды, быстро достигающей температуры замерзания. При солёности  $> 25\text{‰}$  циркуляция охватывает слой большой глубины (до 200 м и более), и образованию льда предшествует продолжительный период циркуляции.

Давление оказывает такое же влияние на величину

температуры наибольшей плотности (влияние давления на температуру замерзания рассмотрено в разделе 2.5), что и растворенные вещества: с увеличением давления температура наибольшей плотности снижается примерно на  $0,0025^{\circ}\text{C}$  на 1 бар ( $10^5$  Па) по криволинейному закону. Так, для Байкала температура наибольшей плотности на глубине 100 м равна  $3,83^{\circ}\text{C}$ , на 500 м –  $3,18^{\circ}\text{C}$ , на 1000 м –  $1,87^{\circ}\text{C}$ , на 1700 м –  $0,13^{\circ}\text{C}$ , (температура замерзания на глубине 1700 м составляет для чистой воды около  $-1,3^{\circ}\text{C}$ ).

Снижение температуры наибольшей плотности при возрастании давления, по-видимому, является одним из факторов равномерного распределения температуры воды и растворенного кислорода от приповерхностных слоев до дна глубоких пресных озер (Байкал, Танганьика и др.), чаша которых связана с тектоническими разломами, и в придонные слои воды поступает поток тепла из земных недр. Плотность воды уменьшается, возникает вертикальная циркуляция. В озере Байкал температура воды от 200–300 м до дна практически постоянна и составляет  $3,3\text{--}3,7^{\circ}\text{C}$ .

### 3. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

#### 3.1. Слабые электролиты, pH

В водной среде под влиянием сил гидратации вещества распадаются на ионы. Происходит процесс электролитической диссоциации. Если силы стяжения ионов в кристаллической решетке больше сил гидратации, то такое вещество будет диссоциировать слабо и выпадать из раствора при образовании в результате реакции. Например:



Образующееся при реакции хлористое серебро выпадает из раствора, и равновесие реакции сдвинуто вправо.

Вещества, подобные хлористому серебру, принято называть слабыми электролитами, даже насыщенные их растворы имеют низкую концентрацию. Растворимость таких веществ выражается в виде произведения молярных концентраций образуемых ионов или произведения раствори-

(ПР). Например, диссоциация  $AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$

согласно закону действующих масс<sup>1</sup> записывается:

$$\frac{[Ag^+] \cdot [Cl^-]}{[AgCl]} = K.$$

Поскольку реакция диссоциации смещена влево, то концентрация  $AgCl$  будет практически постоянной даже при многократном изменении концентраций ионов  $Ag^+$  и  $Cl^-$ . Поэтому можно записать:

$$\frac{[Ag^+]}{ПР} \cdot [Cl^-] = K [AgCl] = ПР$$

где  $ПР$  — произведение растворимости  $AgCl$  (моль<sup>2</sup>/л<sup>2</sup>).

Величина произведения растворимости зависит от температуры и давления, так как с их изменением меняется величина  $K$ .

Переход от произведения растворимости (без учета коэффициента активности, о котором говорится далее) к растворимости ( $S$  в молях) производится с учетом количества атомов в молекуле вещества:

$$1) AgCl, CaCO_3 - S = \sqrt{ПР}$$

$$2) Na_2S, Fe(OH)_2 - S = \sqrt[4]{\frac{ПР}{4}}$$

$$3) Ag_3PO_4, Fe(OH)_3 - S = \sqrt[4]{\frac{ПР}{27}}$$

$$4) Fe_2S_3, Ca_3(PO_4)_2 - S = \sqrt[5]{\frac{ПР}{108}}$$

Например, для  $Al(OH)_3$   $ПР = 1,1 \cdot 10^{-15}$  а  $S$  (см. А)  $= 0,79 \cdot 10^{-4}$  что составляет 6,1 мг/л.

Вода также является слабым электролитом и диссоциирует по схеме:  $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$  что может быть записано в виде:

$$\frac{[H^+][OH^-]}{K[H_2O]} = K_B \quad \text{где}$$

величина  $K_B$  называется ионным произведением воды.

Молярная концентрация воды в 1 л составляет 1000/18,

экспериментально определенная величина  $K$  при 22°C равна  $1,8 \cdot 10^{-16}$ . Таким образом, для 22°C  $[H^+] \cdot [OH^-] = K_B =$

$$= \frac{1000 \cdot 1,8 \cdot 10^{-16}}{18} = 1,0 \cdot 10^{-14}, \quad \text{при равновесии } [H^+]$$

$[OH^-] = 10^{-7}$  Поскольку такое выражение концентрации

согласно закону действующих масс, при химическом равновесии и постоянных температуре и давлении отношению произведения молярных концентраций веществ, образовавшихся при реакции, к произведению молярных концентраций веществ, вступивших в реакцию, есть величина постоянная.

ионов водорода и гидроксида неудобно, обычно они выражаются через отрицательный логарифм и обозначаются:  $pH = -\lg[H^+]$  и  $pOH = -\lg[OH^-]$ , а ионное произведение воды может быть записано как  $pH + pOH = 14$ .

Величина ионного произведения воды зависит от температуры (табл.7) и в меньшей степени – от давления.

Ионное произведение воды от 0 до 60°C увеличивается в 85 раз; pH равновесных точек возрастает при снижении температуры от 22 до 0°C примерно на 0,5 pH и падает при увеличении температуры от 22 до 60°C тоже на 0,5 pH.

Влияние давления на ионное произведение воды значительно меньше (при давлении  $8000 \cdot 10^{-4}$  Па оно увеличивается всего в 2 раза) и имеет значение для глубинных океанических и подземных вод.

Для природных вод различного типа характерны определенные диапазоны концентрации водородных ионов (табл.8).

На величину pH оказывают влияние процессы создания и разрушения органического вещества, в связи с чем наблюдаются сезонные и суточные колебания. В высокопродуктивных водоемах в поверхностных слоях они могут быть очень велики (от 6,8 pH ночью до 10,2 pH днем).

Величина концентрации водородных ионов имеет большое значение для биологических процессов. Для различных групп водных организмов существует оптимальная для развития величина pH, определяющая их функционирование.

Величина pH контролирует состояние равновесных химических систем, форму элемента и его устойчивость. Особенно это важно для оценки диссоциации и форм существования слабых кислот и оснований (табл.9).

Приведенная таблица позволяет высказать некоторые экологические соображения:

1. Д и о к с и д у г л е р о д а. Организмы, адаптированные к обитанию при величине pH ниже 8, имеют источник углерода для фотосинтеза в виде свободной  $CO_2$  и усваивают ее непосредственно из воды. Организмы, существующие при более высоких pH, для получения углерода в виде  $CO_2$  расщепляют ион  $HCO_3^-$  по схеме

Величина водного произведения воды и рН нейтральной точки в зависимости от температуры

| Температура, °C      | 0    | 5    | 10   | 15   | 20   | 22   | 25   | 30   | 35   | 40   | 45   | 60   |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $K_B \cdot 10^{-14}$ | 0,11 | 0,18 | 0,30 | 0,45 | 0,68 | 1,00 | 1,01 | 1,47 | 2,09 | 2,92 | 4,02 | 9,61 |
| рН равновесной точки | 7,47 | 7,37 | 7,27 | 7,17 | 7,08 | 7,00 | 6,98 | 6,92 | 6,84 | 6,77 | 6,70 | 6,51 |

Таблица 8

Величины рН для природных вод разного типа

| Тип    | Вид                           | рН  | Тип      | Вид                     | рН      |
|--------|-------------------------------|-----|----------|-------------------------|---------|
| Кислые | воды вулканических экспозиций | > 2 | Щелочные | реки                    | 6,8-7,8 |
|        | рудничные воды                | 3-4 |          | пресные озера           | 7,3-9,2 |
|        | болота                        | 4-6 |          | океан                   | 7,8-8,3 |
|        | подземные воды                | 5-7 |          | соляные (содовые) озера | до 10   |

Таблица 9

Соотношение между различными формами слабых кислот в придонных водах при различных значениях pH (в молярных процентах) в чистой воде

| Форма             | Значение pH |     |    |    |    |     |
|-------------------|-------------|-----|----|----|----|-----|
|                   | 5           | 6   | 7  | 8  | 9  | 10  |
| Диоксид углерода  |             |     |    |    |    |     |
| $[CO_2]$          | 97          | 77  | 25 | 3  | 0  | 0   |
| $[HCO_3^-]$       | 3           | 23  | 75 | 96 | 95 | 67  |
| $[CO_3^{2-}]$     | 0           | 0   | 0  | 1  | 5  | 33  |
| Фосфорная кислота |             |     |    |    |    |     |
| $[H_3PO_4]$       | 0           | 0   | 0  | 0  | 0  | 0   |
| $[H_2PO_4^-]$     | 99          | 94  | 62 | 14 | 2  | 0   |
| $[HPO_4^{2-}]$    | 1           | 6   | 38 | 86 | 98 | 100 |
| $[PO_4^{3-}]$     | 0           | 0   | 0  | 0  | 0  | 0   |
| Сероводород       |             |     |    |    |    |     |
| $[H_2S]$          | 99          | 95  | 64 | 15 | 2  | 0   |
| $[HS^-]$          | 1           | 5   | 36 | 85 | 98 | 100 |
| Аммиак            |             |     |    |    |    |     |
| $[NH_3]$          | 0           | 0   | 1  | 5  | 35 | 85  |
| $[NH_4^+]$        | 100         | 100 | 99 | 95 | 65 | 15  |

$HCO_3^- \rightarrow CO_2 + OH^-$  что приводит к быстрому подщелачиванию среды.

2. Ф о с ф о р н а я к и с л о т а. В кислых водах преобладает  $H_2PO_4^-$  в щелочных  $HPO_4^{2-}$ . Для образования основного энергетического вещества клетки аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ) наиболее удобной формой является  $HPO_4^{2-}$ . Усвоение иона  $H_2PO_4^-$  связано с дополнительными затратами энергии, и в кислых болотистых водоемах (дистрофных озерах) жизнь развивается слабо, гидробионты представлены специфическими видами, физиологически приспособленными к подобным условиям существования.

3. С е р о в о д о р о д. Недиссоциированные формы сероводорода токсичны. При подкислении концентрация  $H_2S$  возрастает и деятельность гидробионтов подавляется.

4. А м м и а к. Недиссоциированные формы аммиака также токсичны и при концентрациях выше 1 мг/л вы-



зывают массовую гибель рыбы. Сильное подщелачивание среды при фотосинтезе в высокопродуктивных водоемах может привести к токсикологическому замору.

Величина pH определяет характер биохимических процессов. Например, величина pH кровяной плазмы человека составляет в норме 7,36. При ее снижении в связи с накоплением  $\text{CO}_2$  при активном движении дыхательный центр усиливает глубину и частоту дыхания. Создание соответствующей реакции среды широко используется при ферментации в технической биохимии (сыроварение, дубление кож, изготовление чая, табака и др.), в процессах водоочистки и водоподготовки и многочисленных производственно-технологических процессах.

### 3.2. Окислительно-восстановительный потенциал

Помимо величины pH, характеризующей количество протонов, для понимания особенностей химического состава воды важной обобщающей характеристикой является также окислительно-восстановительный потенциал. Он связан с величиной pH и существенно ее дополняет, так как дает представление о количестве электронов, участвующих в этом процессе.

Механизм реакций окисления-восстановления сводится к потере электронов восстановителем и их приобретению окислителем. При этом происходит изменение валентности реагирующих веществ, что, в свою очередь, ведет к изменению их растворимости и миграционных свойств. Интенсивность окисляющего или восстанавливающего действия системы характеризуется окислительно-восстановительным потенциалом ( $E_h$ ). Его величина измеряется по разности потенциалов, возникающей между электродом из благородного металла (платины или золота), погруженного в испытуемый раствор, и нормальным водородным электродом. Реакция, проходящая здесь, изображается равновесием  $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$ , и ее потенциал при всех температурах условно принимается за ноль.

Системы с большим окислительно-восстановительным потенциалом являются окислителями по отношению к системам с меньшим потенциалом. Величина окислительно-восстановительного потенциала в природных водах отражает равновесное на данный момент состояние всех обратимых систем, содержащих элементы переменной ва-

лентности, и может служить наиболее общим показателем режима вод.

Величина окислительно-восстановительного потенциала любой обратимой системы определяется по уравнению Нернста (для 20°C):

$$Eh = Eh^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ок]}{[восст]} \cdot [H]^m,$$

где  $n$  - число электронов, участвующих в реакции;  
 $m$  - число ионов водорода, участвующих в реакции;  
 $[ок]$  - молярная концентрация окисленной формы вещества;  $(восст)$  - молярная концентрация восстановленной формы вещества;  $Eh^{\circ}$  - нормальный электродный потенциал при равенстве  $(ок) = (восст) = 1$  молью приводится в справочниках и выражается в вольтах.

В стандартных условиях и при неучастии в реакции ионов водорода  $Eh = Eh^{\circ}$ . Если в реакции участвуют ионы водорода, то при равновесии уравнение принимает следующий вид:

$$Eh = Eh^{\circ} + \frac{0,059}{n} m \lg [H]$$

или

$$Eh = Eh^{\circ} - \frac{m}{n} 0,059 pH$$

В этом случае возможно использование диаграмм в координатах  $Eh - pH$  где могут быть выделены зоны существования вещества в разных формах. Например, реакция восстановления серы до сероводорода:  $S + 2H^{+} + 2e \rightleftharpoons H_2S$  при  $Eh^{\circ} = 0,14 В$  или 140 мВ, будет выражаться следующим соотношением:  $Eh (мВ) = 140 - 59 pH$ , откуда следует, что для протекания этой реакции при  $pH = 1$  нужен окислительно-восстановительный потенциал выше 81 мВ, а при  $pH = 7$  потенциал должен быть выше -266 мВ.

Поскольку показатели  $pH$  и  $Eh$  взаимосвязаны, то нередко привлекают дополнительные характеристики. К ним относятся  $E_7$ , показывающая  $Eh$  при  $pH \approx 7$  и  $\gamma H_2$  определяющая степень окислительно-восстановительных условий. При этом исходят из реакции на нормальном водородном электроде, потенциал которой принят за ноль. Тогда можно записать:

$$Eh = \frac{0,059}{2} \lg \frac{[H^{+}]^2}{[H_2]}$$

Поскольку отрицательный логарифм концентрации ионов водорода - это  $pH$ , а отрицательный логарифм давления молекулярного водорода обозначают через  $\gamma H_2$

можно записать:

$$Eh = 0,029 (\chi_{H_2} - 2pH)$$

$$\text{или } \chi_{H_2} = \frac{Eh}{0,029} + 2pH.$$

Чем меньше  $\chi_{H_2}$  тем легче идут процессы восстановления. При равенстве молярных концентраций  $O_2$  и  $H_2$ ,  $\chi_{H_2} \approx 28$ . Для раствора, насыщенного  $H_2$   $\chi_{H_2} = 0$ .

Вода как химическое соединение также может существовать лишь при определенных значениях  $Eh$  и  $pH$ . Так, реакция восстановления кислорода до воды -  $O_2$  (газ) +  $4H^+ + 4e = 2H_2O$  (ж) - при давлении  $O_2$  в 0,1 мПа имеет  $Eh^0 = 1,23$  В и будет выражаться соотношением  $Eh = 1,23 - 0,059 pH$ , что является верхней границей существования воды. Нижняя граница при  $p_{H_2} = 0,1$  мПа имеет координаты  $Eh = -0,059 pH$ .

В природных водах величина  $Eh$  колеблется от +600 мВ до -300 мВ. Измерения  $Eh$  в окислительной обстановке при наличии свободного кислорода затруднены, поскольку на платиновом электроде возникает пленка окиси, что делает его малообратимым. Так, при пересыщении кислородом теоретически  $Eh$  должно достигать около 800 мВ при  $t = 25^\circ C$ , тогда как при измерении наблюдается лишь 600-650 мВ. После исчезновения кислорода показания  $Eh$  достаточно полно дают обобщающую характеристику химических условий и соответствующих групп гидробионтов (табл.10), исключая среды с большими концентрациями  $H_2S$ .

В таблице даны только некоторые характеристики изменения химических условий. Отметим лишь, что создание сильно восстановительной обстановки с образованием метана и водорода применяется при очистке сточных вод в специальных установках - метатенках - без потребления кислорода.

Функциональные характеристики гидробионтов более подробно освещены в главе 5. К факультативным (частичным) анаэробам принято относить гидробионты, существующие в промежуточной зоне и способные к переходу от анаэробного к аэробному дыханию. Облигатные анаэробы относятся к организмам с постоянным анаэробным дыханием.

Величина окислительно-восстановительного потенциала, химические условия и характеристика гидробионтов (при  $pH \approx 7$ )

| Интервал    | Химические условия                                                                                                                          | Характеристика гидробионтов         |
|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| +600...+400 | наличие $O_2$ , окислительные условия                                                                                                       | аэробы                              |
| +400...+300 | исчезновение $O_2$ : образование промежуточной зоны; основной окислитель $NO_3^-$                                                           |                                     |
| +350...+100 | исчезновение $NO_3^-$ восстановление железа и марганца; появление в больших количествах $Fe^{2+}$ $Mn^{2+}$ (максимум при $Eh \sim 200$ мВ) | факультативные (частичные) анаэробы |
| 0... -150   | восстановление $SO_4^{2-}$ появление сульфидов; осаждение железа в виде $FeS \cdot nH_2O$ (гидротроилит)                                    |                                     |
| -150...-300 | образование метана и водорода                                                                                                               |                                     |

### 3.3. Сильные электролиты

В растворах слабых электролитов ионов мало, и сила взаимодействия между ними ничтожна. При появлении в растворе сильных электролитов число ионов быстро возрастает, среднее расстояние между ними сокращается, между ними возникают электростатические взаимодействия. В концентрированном растворе  $NaCl$  среднее расстояние между ионами всего в 2 раза больше, чем в кристалле поваренной соли. В таком растворе каждый ион имеет свою соответствующую "ионную атмосферу". Все это затрудняет подвижность ионов, уменьшает их потенциальную энергию, и оказывается, что величина фактической (аналитически определяемой) концентрации для данных ионов больше той эффективной концентрации, с которой они взаимодействуют в данных условиях.

Для учета этого явления вводятся понятия "активность" ( $a$ ) и "коэффициент активности" ( $f$ ). Активность, так же как и концентрация, выражается в молях на литр, а коэффициент безразмерен. Между активностью и концентрацией существует зависимость  $a = fc$ . Если  $f < 1$  то  $a < c$ . В случае сильно разбавленных растворов  $f = 1$  и  $a = c$ .

Константа диссоциации без учета активности носит название концентрационной ( $K_c$ ), с учетом — термодинамической ( $K_a$ ). Для слабых электролитов разница этих величин обычно незначительна, для сильных — велика, и при расчетах применяются лишь термодинамические константы.

Величина коэффициента активности иона зависит от его валентности и концентрации всех других ионов в данном растворе. Чем выше валентность иона, тем большее влияние оказывают на его активность другие ионы и тем большее влияние оказывает он сам. Суммарный эффект влияния всех ионов, находящихся в растворе, на активность какого-либо иона может быть приближенно охарактеризован так называемой ионной силой раствора ( $\mu$ ). Ее вычисление производится по следующей формуле:

$$\mu = \frac{C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots + C_n Z_n^2}{2}$$

где  $C_1, C_2, \dots, C_n$  — молярные концентрации ионов;  
 $Z_1, Z_2, \dots, Z_n$  — соответствующие валентности ионов в квадрате.

Поскольку в гидрохимической практике концентрацию выражают в миллиграмм-эквивалентах, ионную силу воды целесообразно вычислять по более простой формуле:

$$\mu = \frac{\sum Z_1 + 2 \sum Z_2 + 3 \sum Z_3}{2} \cdot 10^{-3},$$

где  $\sum Z_1, \sum Z_2, \sum Z_3$  — суммы одно-, двух- и трехвалентных ионов (в мг-экв/л).

При известной ионной силе в пределах 0,001 до 0,1 (что соответствует минерализации от 40–60 до 4000–5000 мг/л) коэффициент активности иона можно получить из номограммы или таблиц, некоторые данные приведены в табл. 11.

При больших значениях  $\mu$  особенно для многозарядных ионов, величина коэффициента активности во

Величина коэффициентов активности при разной  
ионной силе раствора (  $\mu$  )

| Ионная сила<br>раствора | Коэффициент активности для ионов |                   |                   |
|-------------------------|----------------------------------|-------------------|-------------------|
|                         | одноза-<br>рядных                | двухза-<br>рядных | трехза-<br>рядных |
| 0,000                   | 1                                | 1                 | 1                 |
| 0,001                   | 0,96                             | 0,87              | 0,72              |
| 0,005                   | 0,92                             | 0,72              | 0,48              |
| 0,01                    | 0,89                             | 0,63              | 0,35              |
| 0,05                    | 0,81                             | 0,43              | 0,15              |
| 0,1                     | 0,76                             | 0,34              | 0,08              |

избежание существенных ошибок находится экспериментально.

При анализе воды на pH определяется не концентрация водородных ионов  $[H^+]$ , а их активность в данных условиях  $[aH^+]$ . Практически для гидрохимических расчетов нужно иметь именно активность, а не концентрацию ионов водорода, так что под величиной pH обычно подразумевается  $pH$ . Для пресных вод эти величины практически одинаковы, но с повышением минерализации воды разница увеличивается, и для получения фактической концентрации  $[H^+]$  необходимо  $[aH^+]$  разделить на коэффициент активности.

Изменение ионной силы может сильно влиять на растворимость слабо растворимых природных соединений.

### 3.4. Гидролиз

При растворении некоторых солей среда становится более кислой или щелочной. Это объясняется взаимодействием ионов, появляющихся в результате диссоциации молекул соли и воды. Если при взаимодействии образуются слабые кислоты или основания, соответственно связывающие  $H^+$  и  $OH^-$ -ионы, то их соотношение изменяется, меняется и реакция среды. Этот процесс носит название гидролиза. Для его количественной оценки применяется показатель отношения молекул, подвергшихся гидролизу, к их общему числу – степень гидролиза, обозначаемая

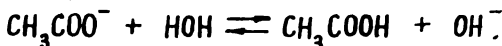
h " Установлено, что  $h = \sqrt{\frac{K_8}{K_{обp} \cdot C}}$  где  $K_8$  — константа диссоциации образованной слабой кислоты или основания, а  $C$  — концентрация соли. Из уравнения следует, что степень гидролиза растет с температурой (поскольку увеличивается  $K_8$ ) и с уменьшением концентрации соли. Иными словами, для усиления гидролиза раствор надо нагреть и разбавить. Кроме того, из формулы видно, что чем слабее образующееся соединение, тем сильнее соль подвергается гидролизу.

Для природных вод характерны лишь следующие два типа гидролиза.

1. Гидролиз соли сильного основания и слабой кислоты, например, ацетата натрия  $CH_3COONa$



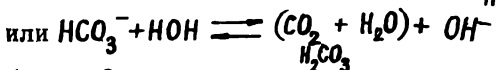
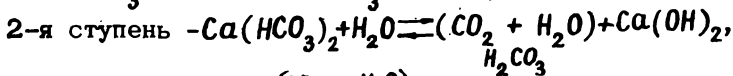
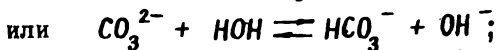
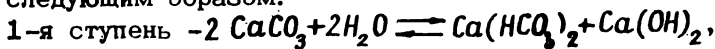
или в ионной форме:



Поскольку в растворе остаются  $OH^-$ -ионы, то происходит его подщелачивание.

Все катионы, входящие в макросостав природных вод ( $Na$ ,  $Mg$ ,  $Ca$ ), являются сильными основаниями. Поэтому их соли со слабыми кислотами (в основном с карбонатами) гидролизуются с увеличением рН. Главными их источниками являются широко распространенные известняки ( $CaCO_3$ ) и доломиты ( $CaCO_3$ ,  $MgCO_3$ ), и подавляющее большинство типов природных вод имеет щелочную реакцию.

Многоосновные соединения гидролизуются ступенчато. Например, гидролиз известняка будет проходить следующим образом:

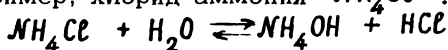


Обычно 2-я ступень не наступает из-за накопления ионов  $OH^-$  в первой стадии. Однако, если вводить в раствор  $H^+$  — ионы, связывающие  $OH^-$ , или удалять образующуюся  $CO_2$  реакцию гидролиза можно довести до конца. Так, при взаимодействии известняков

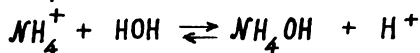
с водой, лишенной  $\text{CO}_2$   $\text{pH} \sim 10,2$

По той же схеме будет проходить и гидролиз  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (сода). В зимнее время в содовых озерах осаждается только сода, а в летнее – из-за усиления гидролиза с повышением температуры – трона ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3$ ).

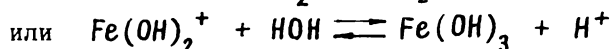
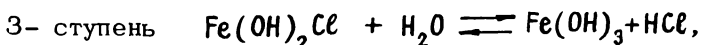
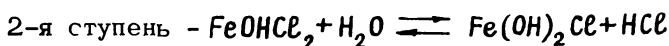
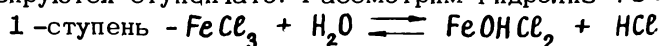
2. Гидролиз соли слабого основания и сильной кислоты, например, хлорид аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$  :



или

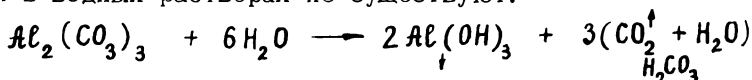


В растворе остаются  $\text{H}^+$ -ионы, и раствор подкисляется. В природных водах этот тип гидролиза встречается значительно реже – в условиях, когда появляются свободные сильные кислоты ( $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), что характерно для вулканических областей и так называемых рудничных вод. В последних появление серной кислоты происходит в результате окисления сульфидов. Примерами подобных природных веществ являются  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и др. Все они гидролизуются ступенчато. Рассмотрим гидролиз  $\text{FeCl}_3$



В лабораторных условиях этот процесс тормозится на 1-й ступени из-за накопления  $\text{H}^+$ -ионов. В природе свободные кислоты связываются при растворении карбонатных пород, и гидролиз идет до конца с выпадением гидроксидов металлов.

Соли, образованные очень слабым основанием и кислотой, в воде подвергаются необратимому гидролизу и в водных растворах не существуют:





### 3.5. Буферные растворы

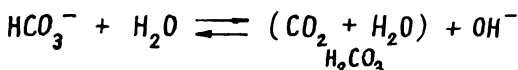
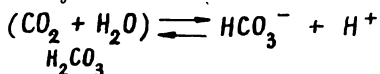
Буферными называются растворы, рН которых не изменяется от прибавления ограниченных количеств сильной кислоты или щелочи.

Буферные растворы состоят из смеси раствора слабой кислоты и ее соли сильного основания или, наоборот, — слабого основания и ее соли сильной кислоты. например:

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$  — ацетатный буфер,  
 $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$  — аммиачный буфер. Иногда буфером

может служить смесь растворов двух кислых или кислой и основной солей многоосновной слабой кислоты и сильного основания. Например, фосфатный буфер может быть составлен из следующих пар: 1)  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$ , 2)  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ ; 3)  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{Na}_3\text{PO}_4$ , а карбонатный из 1)  $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$  2)  $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$

Действие буферного раствора определяется наличием двух взаимосвязанных равновесных систем — диссоциацией и гидролизом. Для карбонатного буфера в ионной форме они могут быть записаны:



Для добавления в эту систему определенного количества  $\text{OH}^-$  или  $\text{H}^+$ -ионов они связываются противоионами, и сдвиг одного равновесия компенсируется сдвигом другого.

Для определения пределов действия буферного раствора вводится понятие "буферная емкость" измеряемая количеством сильной кислоты или основания (в г.-экв), которое надо добавить к 1 л буферного раствора, чтобы сместить рН на единицу. Максимальная емкость соответствует содержанию компонентов в эквивалентных количествах.

В маломинерализованных природных водах буферность в основном создается карбонатами, т.е. свободной  $\text{CO}_2$  и ее солями сильных оснований ( $\text{Ca}$   $\text{Mg}$   $\text{Na}$ ). В морских водах в образовании буферности участвует и боратный буфер.

Буферная емкость морской воды при  $0^\circ\text{C}$  в 11 раз больше, чем у раствора  $\text{NaCl}$  с концентрацией 35‰ и в

9 раз выше, чем у дистиллированной воды. При 30°C превышение составляет соответственно 25 и 19 раз. Такое увеличение буферной емкости морской воды с температурой связано с усилением диссоциации и гидролиза компонентов, составляющих буферность. Кроме того, можно отметить, что у дистиллированной воды буферность несколько выше, чем у раствора  $\text{NaCl}$  за счет лучшей растворимости  $\text{CO}_2$ .

Величина pH карбонатного буфера определяется соотношением:

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{кисл}} - \lg \frac{C_{\text{CO}_2}}{C_{\text{HCO}_3^-}}$$

Поскольку величина pH зависит не от концентраций компонентов, а от их соотношения, то при разбавлении буферного раствора она остается постоянной. В то же время, несмотря на высокую буферную емкость природных вод, процессы фотосинтеза или дыхания сильно влияют на величину pH, так как при этом меняются соотношения между концентрациями  $\text{CO}_2$  и  $\text{HCO}_3^-$ .

Существование буферности чрезвычайно важно для поддержания неизменной величины pH (см. раздел 3.1). Можно добавить, что строго фиксированные величины pH в различных органах высших животных и человека, как правило, поддерживаются не одним, а целой системой буферных растворов.

### 3.6. Коллоидное состояние вещества

Природные воды содержат и в процессе стока переносят вещества в различной форме. Наряду с истинными ионно-молекулярными растворами вещества могут переноситься во взвешенном или коллоидном состоянии. В связи с этим можно выделить:

- 1) жидкий сток – суммарный сток воды и переносимого вещества;
- 2) твердый сток – перенос вещества в форме взвешенных и влекомых наносов;
- 3) химический сток – сток растворенных веществ, который в свою очередь можно подразделить на:
  - а) ионный и молекулярный сток, т.е. сток вещества в форме истинных растворов,
  - б) сток коллоидов и тонких взвесей.

Такое разделение необходимо по следующим причинам. Сток взвесей (мутность) измеряется суммарным

весом вещества, задержанного бумажными фильтрами. Ионно-молекулярный сток – суммой весовых концентраций компонентов, определенных при химическом анализе воды. Частицы же тонких взвесей и коллоидов не задерживаются бумажными фильтрами. Как правило, они не определяются и при обычном химическом анализе воды, так как требуют специальных методов, поэтому сток коллоидов остается наименее изученным. Однако в коллоидном состоянии находится большое количество растворенных веществ. В основном в виде коллоидов происходит сток многих микроэлементов и органических веществ. Роль этого компонента резко возросла в последнее время в связи с загрязнением природных вод промышленно-бытовыми стоками. Рассмотрим процессы, связанные с присутствием в природных водах веществ в коллоидном состоянии.

### Дисперсные системы

Если одно вещество находится в раздробленном (диспергированном) состоянии и распределено в массе другого, то такую систему называют дисперсной. Раздробленное вещество – дисперсная фаза, среда – дисперсионная среда.

По агрегатному состоянию фаз и сред можно выделить следующие виды дисперсных систем (табл.12).

Таблица 12

Виды дисперсных систем по агрегатному состоянию фаз и сред

| Дисперсионная среда | Дисперсная фаза | Примеры                                          | Название по типу среды |
|---------------------|-----------------|--------------------------------------------------|------------------------|
| Газ                 | Жидкость        | Туман, облака, распыленные органические вещества | Аэрозоли               |
| Газ                 | Твердое тело    | Дым, пыль, космическая пыль                      |                        |
| Жидкость            | Газ             | Пена                                             | Гидрозоли              |
| Жидкость            | Жидкость        | Эмульсия (молоко, маргарин, сливочное масло)     |                        |
| Жидкость            | Твердое тело    | Взвесь, суспензия, коллоид                       |                        |

|              |                 |                                                                                                      |          |
|--------------|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| Твердое тело | Газ             | Твердая пена<br>(хлеб, пемза)                                                                        | Литозоли |
| Твердое тело | Жидкость        | Жемчуг                                                                                               |          |
| Твердое тело | Твердое<br>тело | Рубин, голубая ка-<br>менная соль, лю-<br>бая эвтектическая<br>система ниже эв-<br>тектической точки |          |

По величине частиц дисперсной фазы коллоидные системы можно подразделить на грубые дисперсии (взвеси, суспензии и эмульсии с величиной частиц  $10^{-4} \dots 10^{-6}$  м), тонкие взвеси ( $10^{-6} \dots 10^{-7}$  м), коллоиды ( $10^{-7} \dots 10^{-9}$  м) и ионно-молекулярные системы ( $10^{-9} \dots 10^{-10}$  м). Ниже приводятся размеры некоторых природных объектов в  $10^{-10}$  м: атом водорода - 0,1, ион натрия - 2,6; молекула воды - 2,8; молекула этанола - 5,0; молекула гемоглобина - 35,0; молекула крахмала - 50,0; частица коллоидного золота - 20-1300; вирус - 100-3000; хромосома - 2000-35 000; бактерия - 4000-150 000; эритроцит - 75 000; азотбактер - 150 000.

Как в твердый, так и в химический сток включают-ся живые организмы, составляющие иногда значительную часть транспортируемого вещества (биологический сток). Особенно заметную роль биологический сток играет при поступлении воды из озер и водохранилищ. Величину твердого стока в значительной мере могут составлять организмы зоопланктона, крупные клетки фитопланктона, бактерий и грибов. Например, азотбактер достигает величины  $1,5 \cdot 10^{-5}$  м и задерживается бумажным фильтром, так же как и минеральная взвесь. Более мелкие водоросли и бактерии, а также крупные вирусы (до  $3 \cdot 10^{-5}$  м) могут быть классифицированы как тонкие взвеси или коллоиды.

Содержащиеся в природных водах дисперсные системы можно подразделить следующим образом (табл.13).

#### Основные свойства коллоидов

Еще в XIX в. было установлено, что растворы различных веществ обладают не одинаковыми свойствами. Одни легко проходят через растительные и животные мембраны, через коллоидные пленки и при концентрировании

образуют кристаллы. Другие не проходят и дают аморфные осадки. Первые были названы кристаллоидами, вторые коллоидами (от греч. колла – клей, ейдас – вид), т.е. клееподобными веществами. Позднее было показано, что эти свойства определяются характером вещества и растворителя. Например, мыло в воде – коллоид, а в спирте – кристаллоид.

Коллоидное состояние вещества широко распространено в биологических объектах – это кровь, лимфа, спинномозговая жидкость – сложная смесь белков, холестерина и других веществ, в основном находящихся в коллоидном состоянии. Живой организм в большей своей части является коллоидной системой.

Коллоидные растворы называют также золями (лат. золятус – растворенный). По характеру дисперсной среды (см. табл. 12) могут различать гидро-, алко-, бензо- и этерозолит (вода, спирт, бензол, эфир). В известных условиях золи теряют текучесть и затвердевают, образуя гели или жели (лат. гелятус – замерзший).

Коллоидные системы обладают огромной удельной поверхностью, находясь в термодинамически неустойчивом состоянии, способны сорбировать всевозможные вещества и связывать большие количества воды.

По взаимодействию фазы и среды выделяют 2 типа коллоидных систем.

1. Лиофобные, которые слабо взаимодействуют с растворителем и имеют лишь небольшую оболочку из его молекул. Если средой является вода, то они называются гидрофобными. Примером таких соединений являются  $Fe(OH)_3$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $Al_2S_3$ ; к ним относятся и частички новообразованных  $CaCO_3$ ,  $AgCl$  и др.

2. Лиофильные, или гидрофильные, имеют большую оболочку из молекул растворителя. К ним относятся белок, крахмал, агар-агар, гуммиарабик и др.

В водной среде коллоидные системы обнаруживают интенсивный эффект броуновского движения, поскольку соотношение размеров частиц при взаимных столкновениях наиболее эффективно. Кроме того, водная среда обладает низкой вязкостью, которая с увеличением температуры быстро падает.

Диффузия и осмос проявляются и в коллоидных системах, но в значительно меньшей степени, чем в истинных растворах. Например, 1-процентный золь золота раз

Дисперсные системы природных вод и некоторые их свойства

| Название дисперсии | Размер частиц, м  | Скорость падения см/с (в спокойной воде) | Время прохождения 1 см при падении (в спокойной воде) | Основные свойства                                | Примеры дисперсий                                                                                              | Методы измерения, вид стока                                            |
|--------------------|-------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| Грубые взвеси      | $5 \cdot 10^{-5}$ | $n \cdot 10^{-1}$                        | Секунды                                               | Задерживаются бумажными фильтрами                | Минеральные: песчанистые частицы, скелеты и раковины планктона, метеорная и космическая пыль                   | Измеряются весом вещества, задерживаемого бу-<br>мажными филь-<br>рами |
| Взвеси             | $10^{-5}$         | $n \cdot 10^{-3}$                        | Минуты                                                | Видимы простым глазом или при сильном увеличении | Органические: детрит (остатки водных организмов), крупные планктонные водоросли и бактерии, взвеси сточных вод | Твердый сток                                                           |

|                              |                                                                                        |                                                                    |                         |                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                      |
|------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|-------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Тонкие<br>взвеси<br>Коллоиды | 5·10 <sup>-6</sup> ...<br>10 <sup>-7</sup><br>10 <sup>-7</sup> ...<br>10 <sup>-9</sup> | п·10 <sup>-5</sup><br><br>п·10 <sup>-7</sup><br>п·10 <sup>-9</sup> | Часы<br><br>Дни<br>Годы | Свободно проходят через бумажные фильтры<br>Видимы только в микроскоп или ультрамикроскоп<br><br>Обнаруживают броуновское движение | Минеральные: глинистые частицы, скелеты мелких форм планктона, частицы нанообразованных CaCO <sub>3</sub><br><br>Органические: планктонные водоросли, продукты жизнедеятельности и распада организмов, бактерии, крупные вирусы | Измеряются весом вещества, задерживаемого особыми фильтрами или специальными оптическими приборами<br>Сток коллоидов |
| Ионно-молекулярные среды     | 10 <sup>-9</sup> ...<br>10 <sup>-10</sup>                                              | 0                                                                  |                         | Обладают свойствами истинных растворов<br>Диффузия полностью компенсирует седиментацию                                             | Минеральные: ионы и недиссоциированные молекулы<br>Органические: кислоты, углеводы, фенолы и другие соединения                                                                                                                  | Измеряются химическими методами<br>Ионный сток                                                                       |

вивает при 25°C осмотическое давление 0,04 кПа, а сахароза в тех же условиях - 72 кПа.

Как уже отмечалось, в коллоидных системах активно проявляются сорбционные эффекты. Сорбция это процессы концентрирования растворенного или парообразного вещества на поверхности твердого или жидкого вещества. Вещество, на котором идет сорбция, является сорбентом, а сорбируемое вещество - сорбатом. Сорбция на поверхности сорбента называется адсорбцией, а при проникновении поглощаемого вещества внутрь поглотителя - абсорбцией. При этом поглощенное вещество носит название "сорбтив". Если сорбция сопровождается химическим взаимодействием, то ее называют хемосорбция. Это процесс может быть необратим, в отличие от обычной сорбции, когда при изменении условий возможно выделение сорбированного вещества (десорбция). Поскольку сорбция связана с уменьшением поверхностной энергии, процесс протекает самопроизвольно и с выделением теплоты. Изменение свойств растворителя также может вызвать десорбцию или элюцию.

Способность коллоидных систем к сорбции вызывает появление специфических процессов и явлений. К их числу можно отнести особенности строения коллоидов, обеспечивающие их устойчивость, ионный обмен, адсорбцию на границе раздела жидкость-газ и многие другие. Эти процессы играют большую роль в самоочищении водоемов и почвообразовании, лежат в основе осветления и обеспечения при водоподготовке, при очистке сточных вод. Некоторые из них рассматриваются ниже.

Строение коллоидов. Если протекает реакция  $AgNO_3 + NaCl \rightarrow AgCl + NaNO_3$ , и реагенты взяты в эквивалентных количествах, то образуются крупные частицы  $AgCl$  которые быстро оседают. Если какой-нибудь реагент взят в избытке - создается устойчивая коллоидная система. Например, при избытке  $AgNO_3$  новообразовавшаяся малая частица  $AgCl$  (ядро) не достраивается (недостаток ионов  $Cl^-$ ), а начинает адсорбировать ионы  $Ag^+$  находящиеся в избытке. При этом возникает определенный потенциал, который нейтрализуется избыточными ионами противоположного знака, в данном случае  $NO_3^-$ . Вокруг ядра об-

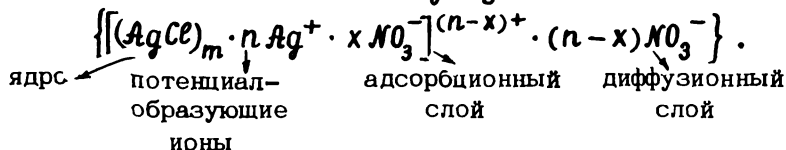


разуется слой противоионов, называемый адсорбционным. Ионы в этом слое мало подвижны из-за сильного электрического взаимодействия с ядром. Ядро и адсорбционный слой образуют гранулу.

Внешняя граница адсорбционного слоя выражена нечетко. С удалением от ядра электрическое взаимодействие ослабевает, и противоионы образуют другой слой ионов - более подвижных, но еще находящихся под воздействием электростатического поля ядра. Этот диффузный слой, на образование которого расходуется около 10-20% первоначального заряда ядра. Гранула вместе с диффузным слоем электронейтральна и образует коллоидную мицеллу. Потенциал между адсорбционным и диффузным слоями называется электрокинетическим, или дзета-потенциалом.

Толщина диффузного слоя зависит от дзета-потенциала и определяет устойчивость коллоида. Чем толще слой, тем выше сила взаимоотталкивания препятствующая объединению гранул при столкновениях в броуновском движении. Если все противоионы перейдут из диффузного слоя в адсорбционный, то дзета-потенциал исчезает, гранула становится электронейтральной, и устойчивость коллоидной системы резко падает. Совпадение границ диффузного и адсорбционного слоев при дзета-потенциале, равном нулю называется изoeлектрической точкой, достижению которой способствует увеличение ионной силы раствора, обменная адсорбция или взаимная нейтрализация зольей.

Структура коллоида может быть записана в виде формулы. Так, при избытке  $AgNO_3$



В квадратных скобках - гранула, в фигурных - мицелла. Если  $NaCl$  в избытке, то потенциалобразующими ионами будет  $Cl^-$  гранула будет иметь отрицательный заряд, а противоионами послужат ионы  $Na^+$

Устойчивость коллоидных систем связана с тем, что образованию более крупных агрегатов препятствует взаимоотталкивание противоионов диффузного слоя. Некоторые частицы обладают достаточной энергией, чтобы

сблизиться на расстояние диаметра (около  $10^{-9}$  м) и под действием сил межмолекулярного притяжения они объединяются и оседают. Происходит старение коллоида. Этот процесс идет очень медленно и зависит от числа и энергии столкновений, т.е. от концентрации и температуры.

Коагуляция - это образование крупных агрегатов и разрушение коллоидной системы. Помимо введения в систему сильных электролитов или зольей с противоположным знаком заряда, о чем уже говорилось выше, коагуляцию можно вызвать увеличением температуры, механическим воздействием, ионизирующим облучением и другими приемами.

Наибольшее практическое значение имеет коагуляция электролитами. При этом выделяют пороговую концентрацию электролита, при которой начинается коагуляция. Различают медленную коагуляцию (когда добавление электролита ее ускоряет) и быструю (когда добавка электролита уже не влияет на скорость процесса).

Коагулирующее действие оказывают ионы, имеющие знак заряда, противоположный заряду у потенциалобразующих ионов, и их действие возрастает с повышением заряда. Соотношение коагулирующей способности ионов следующее: 1 вал 2 вал : 3 вал = 1 : 70 500.

Чем выше валентность, тем сильнее адсорбируется ион, а в пределах одной валентности увеличивается с ионной массой. Наиболее распространенные в природе катионы адсорбируются в следующей последовательности:  $Ca > Mg > K > Na$  (лиотропный ряд). При адсорбции обычно происходит обмен ионами. Замена в диффузном слое иона на ион высшей валентности вызывает соответствующее снижение дзета-потенциала.

Поскольку в природных водах и почвах в подавляющем большинстве случаев встречаются отрицательно заряженные органико-минеральные коллоидные частицы, то в обменной адсорбции будут участвовать катионы, в связи с чем сам процесс называется катионным обменом.

Наиболее сильная коагуляция возникает при взаимной коагуляции двух разнозаряженных коллоидов. Это явление широко используется в технологии водоочистки. Отрицательно заряженные коллоиды природных вод осаждаются с помощью положительно заряженных коллоидов

$Al(OH)_3$  и  $Fe(OH)_3$  Основным коагулянтом служит  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  В водной среде он подвергается многоступенчатому гидролизу (см.раздел 3.4).

Если щелочность обрабатываемой воды достаточна для нейтрализации образующихся  $H^+$  -ионов, гидролиз идет до конца с образованием положительно заряженных коллоидных частиц  $Al(OH)_3$ .  $Al_2(SO_4)_3$  хорошо растворим, что при передозировке может привести к появлению в питьевой воде ионов  $Al^{3+}$  обладающих токсическим действием. ГОСТом на питьевую воду содержание остаточного  $Al^{3+}$  ограничивается в пределах до 0,5 мг/л.

Для интенсификации очистки воды коагулированием применяются дополнительные реагенты - флокулянты, ускоряющие процессы хлопьеобразования и осаждения. Основным флокулянтом является полиакриламид (ПАА). Его применение позволяет снизить фазу коагулянта и ускорить процесс осаждения хлопьев в 10-20 раз. В то же время возникает опасность передозировки, поскольку ПАА хорошо растворим и в больших концентрациях может быть токсичен. ГОСТ на питьевую воду ограничивает концентрацию ПАА до 2,0 мг/л.

### Адсорбция на границе раздела жидкость-газ

Свободная поверхностная энергия на границе жидкость-газ зависит от удельной поверхности частицы ( $S$ ) и от поверхности натяжения ( $\sigma$ )  $\Delta = \sigma \cdot S$ . Например, самопроизвольное слияние капелек тумана в дождевые капли приводит к уменьшению удельной поверхности. При невозможности объединения в более крупные агрегаты основное значение приобретают процессы, направленные на уменьшение поверхностного натяжения.

Если вещество имеет меньшее поверхностное натяжение, чем растворитель оно будет накапливаться на поверхности раствора. Такой вид адсорбции называют положительным, а соответствующие вещества - поверхностно активными. К ним относятся жиры, жирные кислоты, глицерин, спирты, нефть и др. Пределом положительной адсорбции является полная замена поверхности жидкости адсорбируемым веществом.

Если поверхностное натяжение вещества больше, чем растворителя, то оно будет проникать внутрь раствора. Такой вид адсорбции называют отрицательным, а соответ-

ствующие вещества – поверхностно инактивными. К ним относятся неорганические соли, металлы, углеводы и др. При отрицательной адсорбции вещество появится в поверхностном слое лишь при очень большой концентрации.

Изменение поверхностного натяжения при поверхностной адсорбции может быть проиллюстрировано на примере растворения масляной кислоты ( $\sigma 27 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$ ) в воде ( $\sigma 73 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$ ), по отношению к которой она является поверхностно активным веществом (рис.7).

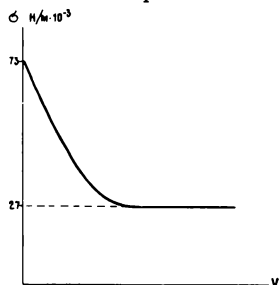


Рис.7. Изменение поверхностного натяжения воды при растворении в ней масляной кислоты

Приведем данные о величине поверхностного натяжения некоторых веществ ( $\text{Н/м} \cdot 10^{-3}$  при  $20^{\circ}\text{C}$ ):

|                  |     |                                  |       |
|------------------|-----|----------------------------------|-------|
| Ртуть            | 430 | Сыворотка крови при $38^{\circ}$ | 46-47 |
| Вода             | 73  | Бензол                           | 28    |
| Уксусная кислота | 69  | Этанол                           | 22    |
| Глицерин         | 65  | Эфир                             | 16    |

Таким образом, все органические соединения в водной среде будут поверхностно активными, что сильно интенсифицирует миграцию гидрофобных коллоидов в природе и в живых организмах.

Для поверхностной адсорбции большое значение имеет наличие в молекуле вещества полярных (гидрофильных) и неполярных (гидрофобных) атомных группировок. Так, для масляной кислоты  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$  первые три радикала гидрофобны, а последний – полярный – гидрофилен. Такие вещества называются амфифильными. Полярными могут быть также радикалы  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$  и др.

В зависимости от соотношения полярных и неполярных групп свойства вещества приближаются к гидрофильному или гидрофобному типу взаимодействия. С усилением гидрофобных свойств уменьшается собственное по-

верхностное натяжение, т.е. увеличивается поверхностная активность. Например, увеличение цепи жирных кислот на один радикал  $\text{CH}_2$  ведет к увеличению положительной адсорбции в 3,2 раза (правило Траубе-Дюкло).

**П о в е р х н о с т н ы е п л е н к и.** Поверхностно-активные вещества образуют поверхностные пленки. Если вещество дифильно, то гидрофобная часть отталкивается от воды, а гидрофильная притягивается (рис.8а). В пределе появляется плотная упаковка моле-

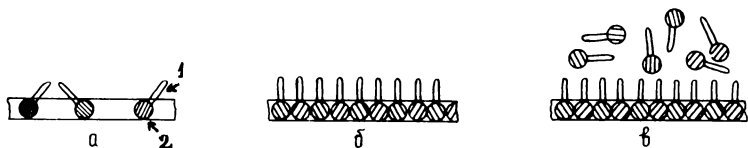


Рис. 8. Поверхностно-активные вещества:

а) неплотная упаковка молекул; б) плотная упаковка молекул (частокол Ленгмюра); в) хаотическое нагромождение молекул при превышении частокола Ленгмюра. 1 - гидрофобная часть молекулы; 2 - гидрофильная часть молекулы

кул, причем весь мономолекулярный слой заполнен гидрофильными частями молекул, а гидрофобные участки ориентированы вертикально (рис.8б). Такой предельный момент поверхностной адсорбции носит название частокола Ленгмюра. На короткий период времени последний может быть превышен. Это происходит при выливании большого количества поверхностно-активного вещества (нефти, масла) в воду, что вызывает в поверхностном слое хаотическое нагромождение молекул (рис.8в). Подобное образование поглощает при раскатывании много энергии, что приводит к "гашению" волны.

**П у з ы р ь к и.** Если образование пузырька происходит в присутствии поверхностно-активных веществ, то гидрофильные части молекул располагаются на его сферической поверхности, а гидрофобные участки обращены внутрь (рис.9). Величина пузырька будет зависеть не только от температуры, природы газа, давления, но и от природы поверхностно-активного вещества, определяющего длину гидрофобной цепочки. Такие пузырьки очень

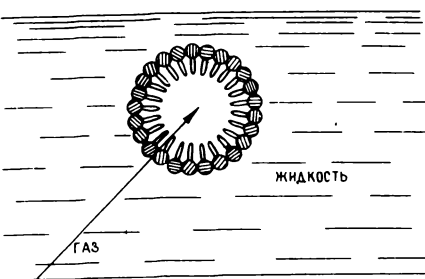


Рис.9. Строение воздушного пузырька в присутствии поверхностно-активных веществ (условные обозначения см. рис.8)

устойчивы к деформациям и существуют длительное время. Их образование затрудняет процессы фильтрации из-за закупорки фильтров, вызывает появление устойчивой пенной массы в водоемах и водотоках при поступлении в них детергентов. Наконец, они являются причиной опасной кессонной болезни – болезни водолазов и летчиков при быстром снижении внешнего давления. Избыточные газы выделяются в виде пузырьков, которые стабилизируются поверхностно-активными веществами крови и закупоривают капилляры, нарушая кровоснабжение.

**Коллоидная защита** Смесь высокомолекулярных веществ и гидрофобных коллоидов обладает весьма интересным и важным для миграции веществ свойством. Если в смеси присутствует какой-либо высокомолекулярный полимер (белок, гуминовые кислоты), то он может адсорбироваться на гидрофобном коллоиде, что придает ему гидрофильные свойства, увеличивающие его устойчивость к коагуляции, и носит название коллоидной защиты.

Способность к коллоидной защите измеряют числами. Например, "золотое" число – это количество миллиграммов сухого полимера (желатина, крахмала), защищающего 10 мг красного гидрозоля золота от коагуляции 1 мл 10%-ного раствора  $NaCl$ . Для золя  $Fe(OH)_3$  применяется "железное" число, для серебра – "серебряное". В табл.14 приведены числа, характеризующие защитное действие некоторых полимеров.

Если концентрация гидрофобного коллоида резко возрастет, то он, в свою очередь, может быть адсорбирован высокомолекулярным соединением, и устойчивость системы снижается, происходит астабилизация. При одноименных зарядах полимера и коллоида устойчивость повышается, при разноименных – снижается, и в известных условиях наступает взаимная коагуляция.

## Защитное действие некоторых полимеров

| Полимер         | Число   |            |          |
|-----------------|---------|------------|----------|
|                 | золотое | серебряное | железное |
| Желатин         | 0,01    | 0,035      | 5,0      |
| Казеинат натрия | 0,01    | -          | -        |
| Яичный альбумин | 2,5     | 1,5        | 15,0     |
| Крахмал         | 20,0    |            |          |

Малое значение золотых чисел свидетельствует о легкости образования коллоидной защиты частиц золота. Возможно, что некоторые россыпи золота, также как и железорудные озерные отложения Карелии, образовались при бактериальном разрушении защищающего полимера.

Огромное значение имеет коллоидная защита при функционировании организмов высших животных и человека. Гидрофобные коллоиды, присутствующие в крови (например,  $\text{CaCO}_3$  пересыщен в 5 раз), защищены от коагуляции белками и жироподобными веществами типа холестерина. Расстройство этого механизма влечет за собой заболевание сосудистой системы (кальциноз и атеросклероз), выпадение молибденовых солей мочевой кислоты в суставах (подагра), образование камней в почках и печени.

#### 4. ПРИРОДНЫЕ ВОДЫ КАК ПОЛИДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

##### 4.1. Основной состав природных вод

Минеральные вещества, находящиеся в природных водах в растворенном состоянии в различных формах (ионы, комплексные ионы, недиссоциированные соединения, коллоиды), можно условно подразделить на две группы: макро- и микрокомпоненты.

К макрокомпонентам относятся вещества, постоянно присутствующие в природных водах всех типов с общей концентрацией не менее 1 мг/л.

Микрокомпоненты – вещества, встречающиеся в природных водах лишь при определенных условиях в малых (мкг/л) и очень малых (доли мкг/л) концентрациях.

Существование указанных групп связано с двумя основными факторами: распространенностью элементов в земной коре и растворимостью их соединений в обычных условиях.

Остановимся сначала на распространенности элементов в земной коре.

Средний состав земной коры, % по весу

|            |           |                  |
|------------|-----------|------------------|
| O - 49,13  | Ti - 0,61 | F - 0,08         |
| Si - 26,00 | C - 0,35  | Ba - 0,05        |
| Al - 7,45  | Cl - 0,20 | Sr, N - 0,04     |
| Fe - 4,20  | P - 0,12  | Zr, Cz - 0,03    |
| Ca - 3,25  | S - 0,10  | V, Ni, Zn - 0,02 |
| Na - 2,40  | Mn - 0,10 | B, Cu - 0,01     |
| K - 2,35   |           | Br - 0,005       |
| Mg - 2,35  |           | I - 0,001        |
| H - 1,00   |           |                  |

Можно выделить элементы, образующие анионы и катионы. К аниогенным элементам относятся (по порядку распространенности):

- Si - образует мета- и ортокремниевые кислоты  $H_2SiO_3$  и  $H_4SiO_4$ ;  
C - угольная кислота  $H_2CO_3$   
Cl - хлористоводородная или соляная HCl  
P - фосфорная  $H_3PO_4$ ;  
S - серная и сероводородная  $H_2SO_4$  и  $H_2S$   
F - фтористоводородная или плавиковая HF  
N - азотная и азотистая  $HNO_3$  и  $HNO_2$   
B - борная  $H_3BO_3$   
Br - бромистоводородная HBr  
I - йодистая HI

По активности эти кислоты можно подразделить на следующие группы: HI HBr HCl  $HNO_3$  очень сильные кислоты;  $H_2SO_4$  сильная кислота;  $H_3PO_4$  кислота средней силы; HF слабая;  $H_2CO_3$  - очень слабая;  $H_2S$   $H_3BO_3$  и  $H_2SiO_3$  - чрезвычайно слабые кислоты.

Наиболее распространены в земной коре следующие аниогенные элементы: Si, C, Cl P, S, F, N. Учитывая силу образуемых ими кислот, преобладающими элементами в природных водах будут Cl,



S, P, C, N и Si — а главными ионами  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  поскольку соединения фосфора и азота активно поглощаются при биологических процессах, а кремниевая кислота чрезвычайно слабая. При этом необходимо отметить, что чем сильнее кислота, тем более активно мигрируют создаваемые ею ионы, и их накопление будет наблюдаться лишь в зонах аккумуляции вещества. К этим соединениям относятся ионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  и отчасти  $\text{SO}_4^{2-}$ . При накоплении вещества по мере повышения общей концентрации раствора преобладающим ионом будет сначала  $\text{SO}_4^{2-}$  а потом  $\text{Cl}^-$ .

В зонах с быстрым перемещением веществ главными анионами будут  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и отчасти ионы кремниевой кислоты, по всей вероятности, мигрирующей в виде ортокремниевой кислоты, образующей ион  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  или в недиссоциированной форме  $(\text{SiO}_2)_n$ .

Появление в природных водах анионов таких чрезвычайно слабых кислот, как  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  наблюдается лишь при определенных условиях (отсутствие кислорода для  $\text{H}_2\text{S}$  или при продолжительном периоде концентрирования для  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ).

Наиболее распространенными в земной коре катионами являются Al, Fe, Ca, Na, K и Mg. Но Al и Fe образуют хорошо растворимые соединения лишь в присутствии свободных сильных кислот. В обычных условиях они гидролизуются и окисляются до  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , растворимость которых очень мала составляет соответственно 6,2 мг/л и  $3,1 \cdot 10^{-5}$  мг/л. Учитывая, что калий поглощается при биологических процессах и сильно адсорбируется взвесями и почвами главными катионами природных вод будут  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{K}^+$ .

В осадочных породах система из 8 главных ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  образует следующие наиболее часто встречающиеся минералы:

- Карбонаты
  - $\text{CaCO}_3$  — кальцит арагонит,
  - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  — доломит,
  - $\text{MgCO}_3$  — магнезит,
  - $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  — моногидрат,
  - $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  — сода,
  - $\text{NaHCO}_3$  — бикарбонат (питьевая сода)

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - трона,  
 $\text{Ca, Fe}(\text{CO}_3)_2$  - железный доломит,  
 $\text{FeCO}_3$  - сидерит,  
 $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$  - малахит,

## 2. Сульфаты

$\text{Na}_2\text{SO}_4$  - тенардит,  
 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  - мирабилит, или глауберова соль  
 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  - кизерит,  
 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - гексагидрат,  
 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  - эпсомит,  
 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  - астраханит,  
 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - гипс,

$\text{CaSO}_4$  - ангидрит.

## 3. Хлориды

$\text{NaCl}$  - галит,  
 $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - гидрогалит,  
 $\text{KCl}$  - сильвин,  
 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - карналит,  
 $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  - каинит,  
 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - бишофит,  
 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  - тахгидрат.

При соприкосновении со слабыми ненасыщенными растворами эти соединения подвергаются растворению.

Растворение - разрушение кристаллической решетки вещества при воздействии молекул воды (при образовании насыщенных растворов может происходить осаждение).

И з в е р ж е н н ы е    г о р н ы е    п о р о -  
д ы    подвергаются главным образом выщелачиванию.

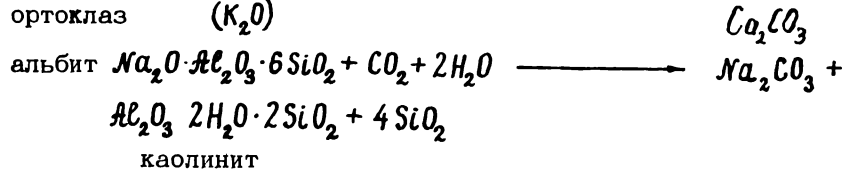
Выщелачивание - перевод в раствор одного или нескольких компонентов твердого вещества. В отличие от растворения, процесс выщелачивания необратимый. Различают углекислотное выщелачивание и окисление.

Углекислотному выщелачиванию подвергаются силикатные и карбонатные породы.

Кислые<sup>1</sup> полевые шпаты - альбит и ортоклаз выщелачиваются по следующей схеме:

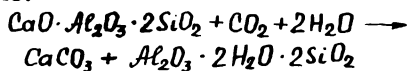
1

Основанием для деления полевых шпатов на кислые и основные служит разное количество кремнекислоты. У кислых ее в 3 раза больше, чем у основных

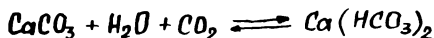


Поскольку такому типу выщелачивания сопутствует образование каолинита, одного из глинных минералов, то его иногда называют каолинизацией.

Анортит – основной полевой шпат – выщелачивается по схеме:



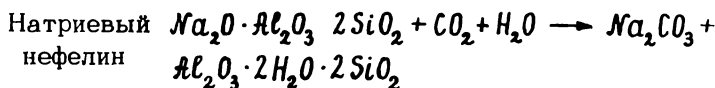
Образовавшийся карбонат кальция переводится на более растворимый бикарбонат:



Этот процесс характерен также для выщелачивания осадочных карбонатных пород – известняков и доломитов.

Выщелачивание кислых и основных пород различается тем, что для первых характерно появление в воде соды (или  $Na_2CO_3$ ) и кремнекислоты, а для вторых лишь бикарбонатов кальция. Это отличие может служить признаком для определения литологии водосбора по гидрохимическим показателям.

Если углекислотному выщелачиванию подвергаются нефелины<sup>1</sup>, то каолинизация сопровождается лишь появлением в воде соды или карбоната калия.




---

1

Нефелины образуются вместо альбита или ортоклаза при недостатке кремнекислоты. Могут быть промежуточные минералы типа жадеита –  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ , сподумена  $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$

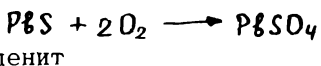
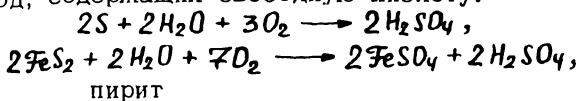
Встречаются сложные нефелины, имеющие в своем составе включения легкорастворимых солей, например, содалит  $n + NaCl$  нозеан  $n + Na_2SO_4$ ; гаююн -  $n + CaSiO_4 \cdot Na_2SO_4$  лазурит  $n + CaSiO_4 \cdot Na_2SO_4 \cdot 2 (NaCl, Na_2S)$  <sup>1</sup>, где  $n$  - молекула нефелина. В этом случае углекислотному выщелачиванию сопутствует растворение, резко повышается минерализация (обычно воды, дренирующие изверженные породы, мало минерализованы) за счет ионов хлора, натрия, сульфата.

Если водосбор сложен пироксенами (метасиликаты магния, железа, кальция, например, энстатин -  $MgSiO_3$ ) или оливинами (ортосиликаты, например, форстерит -  $Mg_2SiO_4$  оливин -  $Mg, FeSiO_4$ ), то при углекислотном выщелачивании в ионном составе вод появится магний.

Образовавшийся каолинит  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$  при определенных условиях (диагенез) преобразуется в более сложные глинные минералы типа монтмориллонита -  $Mg_3(Al, Fe)_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot 4H_2O$  или скаполита -  $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$

Это преобразование связано с поглощением магния и воды и имеет большое значение в формировании химического состава иловых вод в донных отложениях.

Окислению подвергаются породы, включающие сульфиды или серу. При попадании на такие породы вод, содержащих кислород, происходят процессы окисления, вероятно, с участием, микроорганизмов. Процесс окисления сульфидов сопровождается образованием кислых (шахтных) вод, содержащих свободную кислоту:



Появление свободной серной кислоты способствует устойчивости сульфатов тяжелых металлов к гидролизу. Поэтому воды этого типа содержат повышенные концентрации железа, меди, свинца, никеля. Высокое содержание металлов и кислая реакция служат поисковым признаком на сульфидные полиметаллические месторождения.

<sup>1</sup> Часто образует разновидности полудрагоценного камня - ультрамарина.

Серная кислота довольно быстро нейтрализуется известковыми солями, входящими в карбонатный цемент пород с образованием гипса



что усиливает выщелачивание карбонатных пород. После нейтрализации металлы гидролизуются и выпадают в виде гидроокисей. Поэтому вокруг месторождения создается определенный ореол кислых вод и повышенных концентраций металлов.

При фильтрации атмосферных осадков через мощную лесную подстилку кислород быстро расходуется на окисление органических веществ, и до рудного тела доходят воды, лишенные кислорода, но обогащенные органическим веществом. В этом случае окисления сульфидов не происходит, но металлы могут выщелачиваться в виде органо-минеральных комплексов или в виде защищенных коллоидов, образуя в природных водах ореол повышенных концентраций металлов.

Следует отметить, что растворение и выщелачивание заметно возрастают, если в воде увеличивается концентрация разноименных ионов. Вопрос влияния одноименных и разноименных ионов на растворимость рассматривается ниже.

Выщелачивание имеет большое значение не только при контакте воды с горными породами, но и с почвами. Особое значение этот процесс получает в зонах избыточного увлажнения, где главными компонентами почв являются кальций и магний.

Если подстилающие породы содержат мало карбонатов (флювиогляциальные отложения, глины), то вынос кальция и магния не компенсируется, и при выщелачивании их место в почвенном растворе и поглощающем комплексе почв занимают алюминий и водород, что приводит к подкислению. Со снижением pH почвенного раствора, чему способствует также разложение растительных остатков (pH водной вытяжки из хвои около 4,0, из мхов - 3,6), вынос карбонатов усиливается, и при истощении их запасов образуются кислые почвы (pH около 4,5). При этом снижается буферность почвенных растворов, начинается интенсивный вынос гуминовых веществ, так как кальций и магний образуют слаборастворимые гуматы. Структура почвы разрушается, создаются условия для заболачивания, меняется тип растительности. Почва делается непригодной

для хозяйственного использования, поскольку культурным видам (пшеница, рожь, помидоры, редис и др.) для нормального развития требуется, чтобы рН почвенных растворов не снижалась ниже 6,0–6,2. Компенсировать выщелачивание из почв кальция и магния можно своевременным их известкованием, что требует дополнительных трудовых и денежных затрат.

#### 4.2. Растворимость природных минеральных соединений

Вещества, образуемые главными ионами природных вод, имеют различную растворимость и по этому признаку могут быть подразделены на три группы: легкорастворимые, слабо- и очень слабо растворимые. Рассмотрим сначала их растворимость при одинаковой температуре и нормальном давлении (табл.15).

Таблица 15

Растворимость природных соединений при 20°C и давлении 0,1 мПа

| Легкорастворимые;<br>соединения, г/кг | Слаборастворимые<br>соединения, мг/л                                     | Очень слабо раство-<br>римые соединения,<br>мг/л |
|---------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| $NaNO_3$ - 468                        | $MgCO_3$ - 970 (при<br>нормальном содер-<br>жании $CO_2$ в воз-<br>духе) | $Al(OH)_3$ - 6,1                                 |
| $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ - 427            | $CaSiO_3$ ~ 95                                                           | $FeCO_3$ - 0,58                                  |
| $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ - 352            | $CaCO_3$ - 60 (при<br>нормальном содер-<br>жании $CO_2$ в воз-<br>духе)  | $Fe(OH)_2$ - 0,44                                |
| $NaCl$ - 265                          |                                                                          | $Fe(OH)_3$ - $3,1 \cdot 10^{-5}$                 |
| $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ - 260            |                                                                          |                                                  |
| $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ - 177         |                                                                          |                                                  |
| $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ - 161         |                                                                          |                                                  |
| $NaHCO_3$ - 88                        |                                                                          |                                                  |
| $CaSO_4$ - 2                          |                                                                          |                                                  |

Наиболее легкорастворимой солью является  $NaNO_3$  - натриевая, или чилийская, селитра, названная так пото- му, что может накапливаться в твердой фазе лишь в условиях очень сухого климата (пустыня Атакама). Да- же небольшое повышение влажности воздуха вызывает распывание этой соли.

Высокой растворимостью отличаются хлориды каль- ция и магния, также способные к распыванию при влаж- ном воздухе.

Интересно отметить, что близкая величина растворимости поваренной соли и сульфата магния (горькой, или английской, соли) сыграла определенную роль в развитии человеческого общества. В античную эпоху народы, населявшие берега Средиземного моря, испытывали нехватку поваренной соли, доставлявшейся с большими трудностями из Египта и очень высоко ценившейся. Поэтому делались попытки получить соль выпариванием морской воды. Однако долгое время это не имело успеха, так как получаемая соль была горькой из-за одновременно выпадавшего сульфата магния.

Следует также обратить внимание на большое различие в растворимости двух- и трехвалентных соединений железа. Восстановление железа в бескислородной анаэробной среде приводит к сильному увеличению его миграционной способности.

Изменение температуры, происходящее в довольно широких пределах, влияет на растворимость (табл.16).

Таблица 16

Растворимость природных соединений при разной температуре, г/л

| Соединения              | Температура °С |      |      |      |      |
|-------------------------|----------------|------|------|------|------|
|                         | 0              | 10   | 20   | 30   | 40   |
| $NaNO_3$                | 422            | 444  | 468  | 490  | 510  |
| $CaCl_2 \cdot 6H_2O$    | 373            | 394  | 427  | 505  | -    |
| $MgCl_2 \cdot 6H_2O$    | 346            | 349  | 353  | 358  | 365  |
| $NaCl$                  | 263            | 264  | 265  | 266  | 268  |
| $MgSO_4 \cdot 7H_2O$    | 203            | 236  | 262  | 290  | 313  |
| $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ | 65             | 112  | 177  | 280  | -    |
| $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ | 43             | 88   | 161  | 90   | -    |
| $Na_2SO_4$              | -              | -    | -    | -    | 326  |
| $NaHCO_3$               | 64             | 75   | 88   | 100  | 113  |
| $CaSO_4 \cdot 2H_2O$    | 1,76           | 1,93 | 2,02 | 2,10 | 2,11 |

С повышением температуры в промежутке 0...40°C растворимость соединений увеличивается. Для одних солей (например,  $NaCl$ ) это увеличение незначительно, для других ( $Na_2CO_3$ ,  $Na_2SO_4$ ) очень велико. Поэтому в самосадочных минеральных озерах осаждение соды и мирабилита происходит преимущественно в хо-

подный период года или в ночное время.

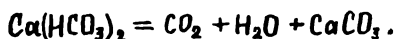
В табл.16 приведены данные лишь для легко-растворимых солей. Растворимость слаборастворимых карбонатов кальция и магния при повышении температуры снижается (табл.17).

Таблица 17

Растворимость  $\text{CaCO}_3$  при различной температуре и при среднем содержании  $\text{CO}_2$  в воздухе (0,032%)

| Температура, °C | 0  | 5  | 10 | 15 | 20 | 25 | 50 | 100 |
|-----------------|----|----|----|----|----|----|----|-----|
| мг/л            | 81 | 75 | 70 | 65 | 60 | 56 | 52 | 18  |

Обратная зависимость растворимости карбонатов кальция от температуры связана с растворимостью  $\text{CO}_2$  которая при ее увеличении падает.  $\text{CO}_2$  удаляется в атмосферу, и более растворимая форма  $\text{Ca(HCO}_3)_2$  замещается менее растворимой -  $\text{CaCO}_3$  по схеме



С этим процессом связано образование накипи в паровых котлах, чайниках и т.п.

Изменение содержания  $\text{CO}_2$  в воздухе сильно меняет растворимость карбонатов кальция и магния (табл. 18).

Таблица 18

Растворимость  $\text{MgCO}_3$  и  $\text{CaCO}_3$  в зависимости от содержания  $\text{CO}_2$  в воздухе при 25°C, мг/л

| Соединение      | Содержание $\text{CO}_2$ % |                    |                  |                |      |      |
|-----------------|----------------------------|--------------------|------------------|----------------|------|------|
|                 | 0,00                       | 0,032 <sup>1</sup> | 0,3 <sup>2</sup> | 1 <sup>3</sup> | 10   | 100  |
| $\text{CaCO}_3$ | 13                         | 56                 | 130              | 170            | 390  | 900  |
| $\text{MgCO}_3$ |                            | 940                | 1780             | 2400           | 5240 | 8000 |

<sup>1</sup> При среднем содержании  $\text{CO}_2$  в воздухе.

<sup>2</sup> При среднем содержании  $\text{CO}_2$  в почвах

<sup>3</sup> При высоком содержании  $\text{CO}_2$  в почвах.



Значительное увеличение растворимости карбонатов кальция и магния при увеличении содержания  $\text{CO}_2$  имеет большое значение в природных процессах. В частности, этот эффект сказывается на интенсификации выноса кальция и магния из почв из-за накопления  $\text{CO}_2$  при разложении растительных остатков, что способствует образованию кислых почв. Высокое содержание  $\text{CO}_2$  в подземных водах определяет их специфический состав (например, минеральные воды).

Большое влияние на растворимость слаборастворимых соединений оказывает увеличение концентрации ионов легкорастворимых веществ. Если растет концентрация одноименных ионов (например, для  $\text{CaCO}_3$  растворение  $\text{CaCl}_2$  или  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), то растворимость слаборастворимого соединения падает, и оно выпадает из раствора. Это происходит из-за превышения предела произведения растворимости. Действительно, произведение растворимости для  $\text{CaCO}_3$  составляется из  $[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$  и при растворении  $\text{CaCl}_2$  (ионы  $\text{Ca}^{2+}$ ) или  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (ионы  $\text{CO}_3^{2-}$ ) будет превышено.

При увеличении концентрации разноименных ионов (например, для  $\text{CaCO}_3$  растворение  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  или  $\text{MgSO}_4$ ) коэффициенты активности в произведении растворимости падают -  $f_{\text{Ca}} [\text{Ca}^{2+}] \cdot f_{\text{CO}_3} [\text{CO}_3^{2-}]$  а фактическая растворимость повышается. Так, при концентрации  $\text{NaCl}$  21 г/л растворимость  $\text{CaCO}_3$  возрастает в 2 раза, при концентрации  $\text{MgSO}_4$  180 г/кг - в 5 раз, при концентрации  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  14 г/л - в 50 раз (от 63 до 3276 мг/л). Растворимость  $\text{CaSO}_4$  увеличивается с 2 до 7 г/л при концентрации  $\text{NaCl}$  129 г/л.

Эффект влияния одноименных и разноименных ионов на растворимость используется в практических целях и оказывает влияние на природные процессы.

Например, снижение содержания  $\text{CaCO}_3$  при водоподготовке для уменьшения жесткости производится добавлением соды ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) или  $\text{Ca(OH)}_2$ . Резко возрастают процессы растворения и выщелачивания при контакте горных пород с рассолами, если в их химическом составе преобладают разноименные ионы.

#### 4.3. Растворенные газы в природных водах

Природные воды всегда содержат растворенные газы. По своему происхождению они могут быть связаны

с обменом вода — атмосфера, поступать с водосбора или образовываться в самом водоеме при биологических или физико-химических процессах. Кроме того, в природные воды могут поступать газы при вулканических процессах, дегазации мантии. Газы, поступившие в воду извне, принято называть аллохтонными, образовавшиеся при внутриводоемных процессах, — автохтонными.

Состав газов, связанных с обменом вода — атмосфера, зависит от их содержания в атмосфере (табл.19).

Таблица 19

Состав атмосферы Земли (без  $H_2O$  ) на высотах до 90 км

| Газ              | Объемн. % | Газ          | Объемн. %           |
|------------------|-----------|--------------|---------------------|
| Азот             | 78,01     | Неон         | $1,8 \cdot 10^{-3}$ |
| Кислород         | 20,95     | Гелий        | $5,2 \cdot 10^{-4}$ |
| Аргон            | 0,93      | Метан        | $1,4 \cdot 10^{-4}$ |
| Диоксид углерода | 0,03      | Криптон      | $1,1 \cdot 10^{-4}$ |
|                  |           | Захись азота | $5 \cdot 10^{-5}$   |
|                  |           | Водород      | $5 \cdot 10^{-5}$   |
|                  |           | Ксенон       | $8,7 \cdot 10^{-6}$ |

Как видно из табл.19, по распространенности в атмосфере значение для природных вод могут иметь только азот, кислород, аргон и диоксид углерода, составляющие 99,92% атмосферы.

С биохимическими и другими внутриводоемными процессами могут быть связаны кислород, диоксид углерода, метан и более тяжелые углеводороды, аммиак, сероводород, водород и отчасти азот.

С вулканическими процессами и дегазацией мантии может быть связано поступление в природные воды оксида и диоксида углерода, метана, аммиака, сероводорода, водорода, хлористого водорода, сернистого газа и др.

В атмосфере могут появляться и растворяться в природных водах также газы, связанные с действием ультрафиолетового облучения (озон), грозových разрядов (оксид азота), и как результат антропогенного загрязнения (сернистый газ, пары иода, оксид углерода, аммиак и др.).

Концентрация газов в природной воде определяется их растворимостью. По этому признаку газы можно разделить на две группы.

1. Молекула газа неполярна (азот, кислород, аргон и др.). При растворении в силовом поле молекул воды у них возникает индуцированный диполь, способствующий гидратации. Однако поскольку такой дипольный момент незначителен, то гидратная оболочка мала, а соответственно мала и их растворимость.

2. Молекулы газа при растворении взаимодействуют с водой, образуя определенные химические соединения, способные к электролитической диссоциации. Растворимость таких газов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) на 1-2 порядка выше, чем у газов 1-й группы (табл.20).

Таблица 20

Растворимость некоторых газов при парциальном давлении 0,1 мПа и различной температуре, мг/л чистой воды

| Температура,<br>°C | $\text{N}_2$ | $\text{O}_2$ | $\text{CO}_2$ | $\text{H}_2\text{S}$ |
|--------------------|--------------|--------------|---------------|----------------------|
| 0                  | 29,7         | 70,1         | 3371          | 7027                 |
| 4                  | 26,9         | 62,9         | 2881          | 6178                 |
| 8                  | 24,5         | 57,2         | 2489          | 5441                 |
| 12                 | 22,6         | 52,2         | 2176          | 4823                 |
| 16                 | 20,8         | 47,9         | 1921          | 4309                 |
| 20                 | 19,5         | 44,3         | 1705          | 3929                 |
| 24                 | 16,1         | 41,4         | 1509          | 3432                 |

Согласно закону Генри-Дальтона, растворимость компонента смеси газов в жидкости пропорциональна парциальному (частичному) давлению этого газа в данной смеси. Например, при нормальных условиях и температуре 0°C (табл.20 и 21) равновесная концентрация кислорода будет  $70,1 \times 0,21 = 14,7$  мг  $\text{O}_2$ /л, а азота  $29,7 \times 0,78 = 23,2$  мг  $\text{N}_2$ /л. Если в атмосфере соотношение  $\text{N}:\text{O}$  близко к 4, то для воды оно вдвое меньше.

Растворимость газов падает с повышением температуры, что связано с увеличением кинетической энергии молекул газа, способствующей преодолению сил притяжения молекул воды. Поскольку процесс растворения газов обратим, то одновременно идут два процесса: поступление газа в жидкость (инвазия) и переход его в газовую фазу (эвазия). При повышении температуры растворимость газа уменьшается, и равновесие смеща-

ется в сторону эвазии. Если содержание газа в воде меньше его растворимости, происходит поглощение газа, при превышении растворимости – его выделение.

Процессы эвазии-инвазии протекают довольно медленно, и для наступления равновесия требуется определенный период времени. Наступление равновесия ускоряется при перемешивании. Эта особенность растворения газов имеет большое значение для характера их распределения в природных водах. Так, скорость эвазии-инвазии значительно меньше, чем изменение концентрации кислорода, продуцируемого при фотосинтезе, что приводит к его накоплению до концентраций, вдвое и больше превышающих пределы растворимости.

С увеличением содержания растворенных веществ растворимость газов снижается, так как уменьшается число свободных молекул воды. Снижение растворимости кислорода при росте солености показано в табл.21.

Таблица 21

Растворимость кислорода при давлении 0,1 мПа и 0°С  
при разной солености

| S ‰ | O <sub>2</sub> , мг/л |
|-----|-----------------------|
| 0   | 14,6                  |
| 15  | 13,2                  |
| 25  | 12,3                  |
| 35  | 11,5                  |

Концентрация растворенных газов может быть выражена в миллиграммах на литр или в миллилитрах на литр, согласно коэффициенту Бунзена<sup>1</sup>. Пересчет производится умножением объема газа (мл) на множитель  $M/22,414$ , где  $M$  – молекулярная масса газа (табл.22).

#### 4.4. Органическое вещество в природных водах

В химический состав природных вод, кроме минеральных веществ и растворенных газов, входит также органическое вещество. Оно может находиться в истин-

<sup>1</sup> Коэффициент Бунзена – объем газа, приведенного к стандартным условиям, поглощаемый единицей объема жидкости при парциальном давлении 0,1 мПа при данной температуре.

Множители для перевода единиц измерения концентрации  
растворенного газа, мл/л в мг/л

| Газ                       | Множитель |
|---------------------------|-----------|
| Азот ( $N_2$ )            | 1,250     |
| Водород ( $H_2$ )         | 0,090     |
| Кислород ( $O_2$ )        | 1,428     |
| Метан ( $CH_4$ )          | 0,761     |
| Сероводород ( $H_2S$ )    | 1,565     |
| Углекислый газ ( $CO_2$ ) | 1,963     |
| Аммиак ( $NH_3$ )         | 0,772     |

но растворенной форме, в коллоидном состоянии и в виде взвесей.

В воде водоемов содержится большое количество самых разнообразных органических соединений. Их происхождение связано с продуктами метаболизма живых организмов и веществами, образовавшимися при их распаде. В природных водах обнаружены органические кислоты (уксусная, масляная и др.), углеводы, белки, аминокислоты, жиры, фенолы, сложные эфиры, а также витамины, ферменты, антибиотики и гумусовые вещества, главным образом, гуминовые и фульвокислоты.

Весь комплекс органических веществ непрерывно трансформируется: одни вещества распадаются, другие образуются. Изучение этого крайне подвижного комплекса весьма сложно. Поэтому пользуются косвенными характеристиками.

Наиболее старый метод состоит в определении потери веса при прокаливании остатка, полученного при выпаривании пробы. Широко распространен метод определения окисляемости, где показателем содержания органического вещества служит количество кислорода, израсходованного на его окисление. Различают перманганатную окисляемость - ПО (окислитель  $KMnO_4$ ) и бихроматную - БО (окислитель  $K_2Cr_2O_7$ ). Величина окисляемости выражается в миллиграммах атомарного кислорода на 1 л раствора. Принято считать, что при применении бихроматной окисляемости происходит практически полное (за исключением некоторых белковых соединений) окисление органических веществ до  $CO_2$  и  $H_2O$ . Величину бихроматной окисляемости принято называть также ХПК (химическое потребление кислорода). В английской литературе она обо-

значается *СОВ* (Chemical Oxygen Demand). При использовании перманганатной окисляемости биохимически нестойкие вещества окисляются слабо. Особенно хорошо окисляются гуминовые и фульвокислоты, присутствие которых придает придонным водам определенную окраску. Интенсивность окраски также может служить количественной оценкой содержания органических веществ и измеряется по имитационной платиново-кобальтовой шкале в градусах цветности (Цв°).

Между перманганатной окисляемостью и цветностью существует прямая зависимость двух типов:

1.  $Цв^{\circ} = a ПО + b$  где  $a$  — коэффициент;  $b$  цветность, обусловленная соединениями, не окисляющимися перманганатом калия, когда часть цветности не связана с ПО. Этот тип наблюдается при преобладании в воде гумусовых веществ. Величина  $a$  составляет обычно 2-4, а  $b$  — 6-8.

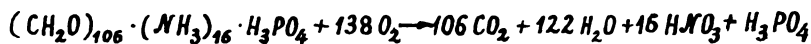
2.  $Цв^{\circ} = a ПО - b$  наблюдается при преобладании свежееобразованного органического вещества, когда часть ПО не связана с цветностью.

Большое практическое значение имеет количественная оценка биохимически окисляющихся веществ, сильно влияющих на кислородный режим водоема. Эти вещества окисляются в основном аэробными бактериями до  $CO_2$  и  $H_2O$ , при этом расходуется кислород. При наличии большого количества биохимически нестойких веществ может образоваться сильный дефицит кислорода, гибнут рыбы и низшие аэробные организмы. При падении концентрации кислорода ниже 2 мг/л из рыб выживает лишь карась. Если концентрация кислорода приближается к нулю (острый дефицит), то начинают развиваться анаэробные бактерии, и водоем загнивает.

Количественной оценкой биохимически нестойких веществ служит показатель БПК (биохимическое потребление кислорода), в английской литературе *BOD* (Biochemical Oxygen Demand). Он измеряется по потреблению кислорода в пробе, находящейся в темноте, при  $t = 20^{\circ}C$  за определенный промежуток времени (обычно 5 суток — БПК<sub>5</sub>) и выражается, в отличие от окисляемости, в миллиграммах молекулярного кислорода на 1 л раствора.

Количество органических веществ может быть оценено также определением органических соединений угле-

рода, азота и фосфора. Средний состав главных компонентов свежееобразованного органического вещества изучен достаточно хорошо, и количество кислорода, необходимо — го для полного его окисления (ХПК), может быть получено из следующего стехеометрического уравнения:



из которого видно, что соотношение молекулярных масс органического вещества и кислорода составляет  $\frac{3551}{4416} \sim 0,8$ . В практике обычно для получения общего содержания органического вещества рекомендуется величину ХПК умножить на коэффициент 0,75. Однако сложность заключается в том, что в процессе разложения до полной минерализации соотношение  $C:N:P = 106:16:1$  обычно меняется с увеличением доли углерода. Поэтому для оценки общего количества трансформированного органического вещества применяют удвоенную величину концентрации органического углерода, принимая его содержание в органическом веществе близким к 50% (по уравнению  $\frac{1272}{3551} \sim 35\%$ ).

Для получения представления о преобладании разных групп органического вещества принимают различные соотношения между его косвенными характеристиками. Эти соотношения позволяют до некоторой степени судить о составе органического вещества. Так, например, соотношение БПК<sub>5</sub>/ПО показывает долю биохимически нестойких веществ по отношению к стойким; соотношение ПО/БО — долю биохимически стойких веществ к общему количеству органического вещества, а соотношение  $C_{орг}/N_{орг}$  — степень его трансформации.

Многие типы органических веществ, будучи растворенными в воде, обладают способностью воздействовать на вкусовые и обонятельные рецепторы человека, т.е. вкус и запах природных вод служат косвенными признаками наличия определенных групп органических веществ. Поскольку до сих пор нет надежной аппаратуры для измерения этих показателей, испытание воды на запах и вкус производится непосредственно наблюдателем и носит

название "органолептические определения". По запахам обнаруживаются главным образом органические вещества, из неорганических обладают сильным запахом лишь аммиак и сероводород. Вещества с запахом и вкусом могут быть как искусственного, так и естественного происхождения, но, как правило, присутствует смесь веществ. Смешанные запахи качественно обозначают - тухлый, гнилостный, кисловатый и т.д. Сила запаха отмечается в баллах. Вкус воды качественно обозначают - безвкусный, кисловатый, соленый, горький, сладковатый и т.д. Вкусовые ощущения по чувствительности нередко превосходят обонятельные. На вкус легко определяются, например, фенолы, минеральные масла.

По происхождению органическое вещество может быть разделено на аллохтонное, т.е. поступающее извне, с водосбора, и автохтонное, образующееся в самом водоеме. К аллохтонному веществу относятся гумусовые вещества, вымываемые из почв, лесной подстилки, торфяников и других объектов, где содержатся растительные остатки. Сюда же относятся органические вещества, вносимые бытовыми и промышленными сточными водами и поступающие из атмосферы.

В природных условиях остатки отмерших растительных и животных организмов в почвах и торфяниках часто не разлагаются до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , а образуют устойчивые в биохимическом отношении органические соединения, носящие общее название гумуса, или перегноя. Химический состав гумуса весьма сложен и окончательно не установлен. Среди различных фаций гумуса наиболее изучены гуминовые и фульвокислоты, которые выделяются при экстракции в щелочной среде. Гуминовые кислоты - это высокомолекулярные (молекулярная масса до 1500) соединения обладающие коллоидными свойствами. Фульвокислоты содержат меньше углеродных атомов, кислотные свойства их более выражены и они, видимо, более близки к истинным растворам. Оба вида кислот характерны для гумуса (преобладают фульвокислоты - до 90%), но не содержатся в живых растительных и животных тканях, являясь специфическими вторичными веществами почвообразовательного процесса. Гумусоподобные вещества могут образоваться и непосредственно в водоеме (водный гумус)

При контакте воды с почвой происходит вымывание части гумусовых веществ. Этот процесс особенно интен-



сивно протекает в кислых почвах<sup>1</sup>, и поэтому болотистые воды имеют желтый или даже коричневый цвет. Гумусовые вещества, обладая повышенной кислотностью, наряду с углекислым газом являются одним из существенных факторов первичного выветривания и разрушения горных пород. Они в значительной степени способствуют миграции элементов, образуя органо-минеральные комплексы с рядом металлов или коллоидную защиту гидрофобных коллоидов. С этим свойством гуминовых веществ связана усиленная миграция железа в тундровых и болотистых водах. Не исключено, что некоторые россыпи металлов, в частности золота, расположенные на значительном удалении от коренных месторождений, также связаны с этим свойством гумусовых веществ.

После поступления в хорошо аэрируемые воды рек, озер и морей гумусовые вещества постепенно окисляются до минеральных соединений, и связанные с ними металлы выпадают. Этому процессу обязаны своим происхождением отложения железа во многих озерах Карельского перешейка. Вероятно, органо-минеральные комплексы представляют наиболее легко доступную форму для усвоения микроэлементов водорослями и бактериями<sup>2</sup>.

#### 4.5. Основные понятия гидрохимии

Природные воды представляют собой сложную химическую систему, в которой наравне с истинными растворами минеральных и органических веществ и газов присутствуют коллоиды и взвеси. Все эти компоненты придают природным водам определенные свойства. Для их описа-

---

<sup>1</sup> Кислые почвы обеднены ионами кальция и магния, которые образуют с гуминовыми веществами нерастворимые соединения.

<sup>2</sup> Следует помнить, что присутствие некоторых микроэлементов является необходимым условием жизнедеятельности организмов. Так, витамин В<sub>12</sub> является органо-минеральным соединением кобальта – кобаламин, цинк входит в протеолитический фермент, необходимый для разложения органического вещества, и т.д.

ния выработана специальная терминология, составляющая основные понятия гидрохимии: соленость, жесткость, щелочность, кислотность, железистость, агрессивность, корродирующие свойства.

**С о л е н о с т ь.** В основе термина лежит вкусовое восприятие. Принято считать, что человек со средними вкусовыми данными (не дегустатор) при среднем составе воды начинает чувствовать солоноватый привкус при общем содержании солей около 1 г/л. Эта величина по ГОСТу является предельной при использовании воды в питьевых целях.

Для различных солей разработаны пределы вкусовых ощущений (табл.23).

Таблица 23

Ориентировочная концентрация солей, вызывающая вкусовые ощущения (по Штаффу)

| Соль       | Концентрация, мг/л    |                  |                 |
|------------|-----------------------|------------------|-----------------|
|            | Едва ощутимый привкус | Заметный привкус | Неприятный вкус |
| $NaCl$     | 160                   | 500              | 660             |
| $Na_2SO_4$ | 150                   | 450              | -               |
| $NaHCO_3$  | 420                   | 480              | -               |
| $CaCl_2$   | 470                   | 550              | 620             |
| $CaSO_4$   | 70                    | 140              | -               |
| $MgCl_2$   | 140                   | 400              | 540             |
| $MgSO_4$   | 250                   | 620              | 750             |
| $FeSO_4$   | 1,6                   | 4,8              | -               |

Поскольку наличие хлоридов и сульфатов уже в незначительных концентрациях может сообщать заметные привкусы, их содержание в питьевой воде также лимитируется ГОСТом ( $Cl^- \leq 350$  мг/л;  $SO_4^{2-} \leq 500$  мг/л).

В настоящее время термин "соленость" применяется в химической океанографии, и этому понятию присвоена четкая характеристика. Для вод суши применяется термин "минерализация", иногда "солесодержание"

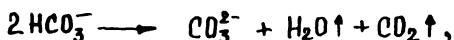
Для выражения минерализации существует несколько форм.

1. Сумма ионов ( $\Sigma_{и}$ ) - арифметическая сумма весовых количеств всех ионов, определенных в испытуемой воде.

2 Сумма минеральных веществ ( $\Sigma_{м.в.}$ ) - сумма ионов и недиссоциированных веществ ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и др.).

3. Экспериментальный сухой остаток (С.О.эксп.) - взвешенный остаток после выпаривания воды. Он не является простой суммой всех веществ, находившихся в воде, поскольку при выпаривании происходит превращение гидрокарбонатов в карбонаты, соли часто содержат кристаллизационную воду, в остатке находятся органические вещества.

4. Вычисленный сухой остаток (С.О.выч.) тождествен сумме минеральных веществ или сумме ионов и отличается лишь уменьшенным в 2 раза количеством гидрокарбонат-иона:  $\text{С.О.выч.} = \Sigma_{м.в.} - 1/2 \text{ HCO}_3^-$  При выпаривании воды гидрокарбонаты разлагаются:



т.е. теряется около половины веса (0,508 гидрокарбонат-иона). С учетом этого эффекта вычисленный сухой остаток сравним с экспериментальным, и его величину можно использовать для проверки анализа.

5. Сухой остаток прокаленный (при  $480^\circ\text{C}$ ) дает представление о сумме минеральных веществ без кристаллизационной воды и органических веществ.

6. Сумма миллиграмм-эквивалентов при одной и той же сумме ионов характеризует ионный состав воды.

Существующая классификация вод по минерализации имеет следующие градации:

до 1 г/л - пресные воды (предел вкусового ощущения);

2 - 25 г/л - солоноватые (температура наибольшей плотности выше температуры замерзания, быстрое образование ледяного покрова);

25-50 г/л - воды морской солености;

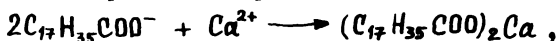
выше 50 г/л - рассолы (слабые, средние, крепкие);

250-300 г/л - концентрированные рассолы ("рапа")

**Ж е с т к о с т ь.** Понятие, вероятно, восходит к временам изобретения мыла. Мыло представляет собой натриевую или калиевую соль высокомолекулярной органической кислоты, которая в воде гидролизуется:



Образующаяся органическая кислота является сильным поверхностно-активным веществом, обуславливающим ее моющие свойства. При наличии в воде двухвалентных ионов происходит реакция



и образуется соединение нерастворимого кальциевого мыла, выпадающего в осадок.

Большое практическое значение приобрела жесткость после появления паровой машины. При кипячении в паровых котлах выпадающие из воды карбонаты кальция и магния образуют на стенках котлов накипь, которая резко снижает КПД котла и часто приводит к взрыву.

Различают следующие виды жесткости:

1. Общая жесткость – сумма двухвалентных катионов ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ) (мг-экв/л).
2. Устранимая (временная) и карбонатная жесткости обусловлены одними и теми же гидрокарбонатами (и карбонатами) соединениями двухвалентных катионов, но имеют различное значение. Устранимая жесткость – это экспериментальная величина, показывающая, на сколько уменьшается общая жесткость после длительного кипячения пробы. Карбонатная жесткость – это расчетная величина, численно равная количеству карбонат и бикарбонат ионов (карбонатной щелочности (мг-экв/л). Если щелочность оказывается выше жесткости (содовые воды), то ее считают равной общей жесткости. Устранимая жесткость должна быть всегда меньше карбонатной (так как при кипячении не все карбонаты выпадают из раствора) обычно на 1,0–1,5 мг-экв/л.

3. Неустраняемая (постоянная) и некарбонатная жесткости обусловлены хлористыми, сернокислыми и другими некарбонатными солями кальция и магния. Неустраняемая жесткость равна разности между общей и устранимой, а некарбонатная – между общей и карбонатной.

Классификация природных вод по жесткости предложена О.А.Алекиным. Принято относить воду при жесткости до 1,5 мг-экв/л к очень мягкой, при 1,5–3,0 – к мягкой, при 3,0–6,0 – к умеренно жесткой, при 6,0 – 9,0 – к жесткой, выше 9,0 мг-экв/л – к очень жесткой.

Согласно ГОСТу на питьевую воду, предельной величиной общей жесткости считается 7 мг-экв/л.

До введения измерения жесткости в этих единицах существовали другие формы выражения жесткости (в градусах), основанные на употреблении солевой и окисно-ангидридной форм. Так, немецкий градус соответствует содержанию 10 мг/л  $\text{CaO}$ , французский - 10 мг/л  $\text{CaCO}_3$ , американский - 1 мг/л  $\text{CaCO}_3$  и английский - 1 гран (64,8 мг) на 1 галлон (4,546 л)  $\text{CaCO}_3$ , или 14,3 мг/л. В России был принят немецкий градус.

Для перевода градусов в миллиграмм-эквиваленты пользуются соответствующими множителями: немецкого градуса - 0,3566, французского - 0,1998, американского - 0,01998, английского - 0,2848.

**Щелочность.** Под щелочностью принято понимать сумму анионов всех слабых кислот. Она характеризуется количеством сильной кислоты (в мг-экв/л), необходимой для снижения  $\text{pH}$  до 4,5. Ниже этого значения все элементы карбонатной системы переходят в  $\text{CO}_2$ . Различают общую щелочность ( $\text{Alk}_{\text{общ}}$ ) и соответственно ионам также карбонатную, боратную, фосфатную, гуматную и т.д. Однако карбонатная щелочность настолько близка к общей, что в большинстве случаев их не разделяют. Даже для морской воды с повышенным содержанием борной кислоты боратная щелочность максимально составляет 0,14 мг-экв/л при общей щелочности 2,3-2,4 мг-экв/л. Если  $\text{pH} < 4,5$ , принято считать общую щелочность равной нулю.

Сумма анионов слабых кислот определяется понятием "щелочность" из-за того, что все основные катионы природных вод ( $\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}, \text{K}$ ) являются сильными щелочами и в эквиваленте со слабыми кислотами образуют соединения, гидролизующиеся с накоплением  $\text{OH}$ -ионов и подщелачиванием среды.

Если  $\text{pH} > 8,3$  (исчезновение  $\text{CO}_2$ , появление ионов  $\text{CO}_3^{2-}$ ), то количество кислоты, необходимой для снижения  $\text{pH}$  до этой величины, характеризует свободную щелочность. При  $\text{pH} < 8,3$  последняя считается равной нулю.

**Кислотность.** Понятие связано с наличием свободных кислот и, соответственно, низкой величиной  $\text{pH}$ . Кислотность обычно обусловлена наличием свободной  $\text{CO}_2$  а также гуминовыми и другими слабыми органическими кислотами. В этом случае  $\text{pH}$  не опускается ниже 4,5. Кислые рудничные или связанные с вулка-

низмом воды, содержащие свободные серную или хлористоводородную кислоты и их соли железа, марганца и др., в результате гидролиза могут иметь более низкую величину pH.

Кислотность определяется количеством сильного основания, необходимым для доведения pH до 4,5, и называется в этом случае свободной кислотностью. Количество сильного основания, нужного для повышения pH пробы воды до 8,3, называется общей кислотностью. При  $pH > 4,5$  свободная кислотность принимается равной нулю, а при  $pH > 8,3$  — общая кислотность равна нулю.

При появлении кислых вод усиливается их способность к коррозии, возрастает агрессивность и железистость. В сильно щелочных водах также возникают нежелательные эффекты. ГОСТ на питьевую воду лимитирует величину pH в пределах 6–9.

**Железистость.** Понятием "железистость" определяется количество железа (в мг/л), содержащееся в 1 л природной воды. Рост концентраций железа вызывает увеличение цветности, появление неприятных привкусов. ГОСТ на питьевую воду лимитирует содержание общего ( $Fe^{3+} + Fe^{2+}$ ) железа в пределах не более 0,3 мг/л.

Усиление миграционных способностей железа происходит в определенных условиях.

1. При возникновении восстановительной обстановки с переходом железа в двухвалентную форму и росте растворимости его соединений. Если при этом увеличивается содержание углекислоты, то двухвалентное железо переходит в форму бикарбоната —  $Fe(HCO_3)_2$  отличающегося еще более высокой растворимостью.

2. При образовании кислых болотистых почв с активным выносом гуминовых веществ, миграция железа возрастает и происходит в виде органо-минеральных комплексов и защищенных коллоидов.

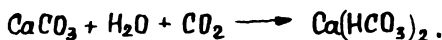
3. При появлении свободных сильных кислот (например, в рудничных или вулканических водах) миграция железа происходит в ионной форме, поскольку соединения  $FeCl_2$  и  $FeSO_4$  хорошо растворимы и легко диссоциируют.

**Агрессивность.** Под агрессивным дей-

ствием воды подразумевается ее способность к разрушению различных материалов и особенно бетонных сооружений, широко распространенных в строительстве. Предварительная оценка возможного агрессивного действия воды на бетон имеет большое практическое значение и является обязательным при составлении проектов. Существуют специальные правила проведения исследований и расчетов для оценки агрессивности воды, на основании которой подбирается соответствующий состав бетона.

Различают пять видов агрессивного воздействия воды на бетон: 1) углекислотный; 2) выщелачивающий; 3) общекислотный; 4) сульфатный и 5) магниальный.

Первые три вида агрессивности сводятся к разрушению бетона из-за растворения  $\text{CaCO}_3$  — основного вяжущего компонента — под действием



Свободная  $\text{CO}_2$  не находящаяся в равновесии с  $\text{HCO}_3^-$  вызывает эту реакцию и носит название агрессивной. Для ее определения существуют специальные методы расчета. При выщелачивающей агрессивности происходит интенсивное растворение карбонатной пленки, усиливается фильтрация воды в тело бетонного сооружения, что в свою очередь увеличивает выщелачивание кальция.

Общекислотный тип агрессии связан с понижением pH вследствие различных причин. При этом происходит сдвиг углекислотного равновесия и возрастает количество агрессивной  $\text{CO}_2$ . Если появляются ионы свободных сильных кислот, то в случае соляной кислоты происходит реакция  $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Образуется очень хорошо растворимая соль хлористого кальция, и бетон быстро разрушается.

При сульфатной агрессии образуется менее растворимый гипс:  $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , и основная опасность возникает не из-за размыва, а из-за вспучивания и разрушения бетона при образовании кристаллов гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Наконец, магниальный вид агрессии сводится к обмену кальция на магний при большом содержании магния в воде. Происходит разрушение бетона и проникновение воды в тело сооружения, поскольку карбонаты магния более растворимы.

К о р р о д и р у ю щ и е   с в о й с т в а -  
способность воды к разрушению конструкций из железа,  
которое может происходить:

1) в восстановительных условиях при накоплении  $\text{CO}_2$  (карбонаты и бикарбонаты  $\text{Fe II}$  растворимы) или при появлении  $\text{H}_2\text{S}$ . В последнем случае образуется слабо растворимый гидротроилит  $(\text{FeS} \cdot n\text{H}_2\text{O})$ , частички которого теряют сцепление с сооружением и уносятся током воды;

2) в окислительных условиях при развитии процессов химического и электрохимического окисления;

3) при образовании растворимых форм железа в присутствии свободных сильных кислот (миграция в ионной форме) или большом содержании органических кислот (миграция в форме органо-минеральных комплексов или защищенных коллоидов).

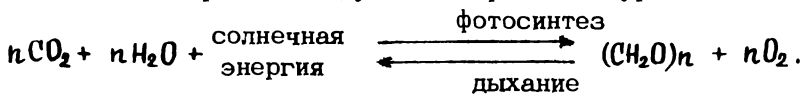
## 5. ФОТО- И ХЕМОСИНТЕЗ И АНАЭРОБНЫЕ ПРОЦЕССЫ. ИХ ВЛИЯНИЕ НА ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ

Процессы жизнедеятельности в самом общем виде сводятся к получению, накоплению и направленному использованию энергии устойчивыми в пространстве и времени природными образованиями (организмами). Иными словами, жизнедеятельность организма в энергетическом смысле - в первую очередь процесс, препятствующий рассеянию энергии, приспособленность к борьбе с увеличением энтропии. В условиях биосферы Земли накопление энергии происходит на базе белковых образований в результате сложнейшего комплекса биохимических реакций, строго согласованных в пространстве и времени и представляющих в совокупности обмен веществом организма с окружающей средой. Несмотря на то, что полностью комплекс и последовательность этих биохимических реакций еще до конца не изучены (и поэтому воспроизвести их в искусственных условиях не представляется пока возможным), основные направления в преобразовании вещества и энергии достаточно хорошо известны. По виду источника энергии они могут быть сгруппированы в три типа:



фотосинтез, хемосинтез и анаэробные процессы.

Фотосинтез. Схематически этот процесс может быть выражен следующим обратимым уравнением:



Энергетические затраты составляют около 480 кДж на 1 моль углевода.

При чтении слева направо это уравнение носит название "процесс фотосинтеза", в результате которого происходит перегруппировка атомов, входящих в молекулы углекислоты и воды, выделяется свободный кислород и образуется органическое вещество типа углевода, который и является аккумулятором энергии. Процесс фотосинтеза свойствен растительным организмам и протекает в присутствии хлорофилла и вспомогательных пигментов.

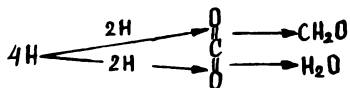
При чтении справа налево это уравнение отражает "процесс дыхания", при котором аккумулированная ранее энергия выделяется и используется организмами для жизнедеятельности, и в частности животными для интенсивного движения, не свойственного растениям<sup>1</sup>.

Реакция фотосинтеза включает большое число промежуточных процессов, которые в упрощенном виде можно подразделить на этапы:

1. Под воздействием фотонов светового потока хлорофилл возбуждается и излучает электроны, которые с помощью специальных ферментов нейтрализуют протоны, образующиеся при диссоциации воды. В одном цикле участвуют 4 молекулы воды:



2. Протоны взаимодействуют с молекулой



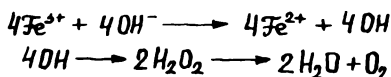
<sup>1</sup>

В действительности извлечение энергии из углеводов в организмах происходит в результате комплекса биохимических процессов поэтапно; при этом часть энергии рассеивается в виде тепла. КПД подобной "биохимической машины" очень высок (60-70%).

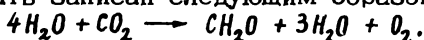
В результате образуются 1 молекула углевода и 1 молекула воды.

3. Создавшиеся после излучения электронов в хлорофилле области избыточной концентрации положительных зарядов (дырки) мигрируют во вспомогательные пигменты и нейтрализуются двухвалентным железом, входящим в специальный фермент (ферродоксин):  $4\text{Fe}^{2+} + 4e^- \rightarrow 4\text{Fe}^{3+}$

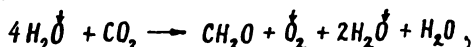
4. Трехвалентное железо ферродоксина вновь восстанавливается ОН-ионами, которые при этом нейтрализуются и рекомбинируются в перекись водорода. Последняя разлагается на воду (2 молекулы) и  $\text{O}_2$



Таким образом, цикл замыкается и в суммарном виде может быть записан следующим образом:



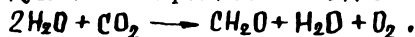
Правильность этой схемы была доказана применением изотопных меток. Если при фотосинтезе пометить кислород исходной воды (на схеме метка показана в виде стрелки), то он обнаружится в свободном виде и в двух молекулах воды:



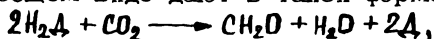
а если пометить кислород  $\text{CO}_2$ , то он обнаружится в углеводе и в одной молекуле воды:



Чтобы правильно отразить существо реакции, ее записывают в следующем сокращенном виде:



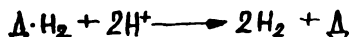
Из схемы следует, что из двух молекул воды высвобождается кислород, а водород одной из них, взаимодействуя с кислородом  $\text{CO}_2$  образует новую молекулу воды. Реакция фотосинтеза представляет окислительно-восстановительный процесс с той лишь разницей, что кислород выступает в ней не как окислитель (акцептор), а как донор электронов. Чтобы это подчеркнуть, реакцию фотосинтеза в общем виде дают в такой форме:



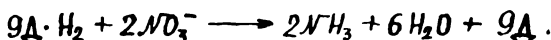
где  $\text{A}$  - донор электронов.

Подобными схемами можно показать и другие второстепенные процессы, в которых образуются восстановлен-

ные соединения, используемые в дальнейшем. Это как бы "полуфабрикаты" фотосинтеза. Роль акцептора в этих процессах играют другие вещества. Так, восстановление  $H^+$ -ионов, о чем уже говорилось выше, можно показать так:



Если акцептором является  $NO_3^-$  то происходит его восстановление:



Важность этого процесса, осуществляемого с помощью молибден-содержащего фермента — нитратредуктазы — состоит в том, что азот восстанавливается до валентности  $-3$ , необходимой для включения в ткани организма. Акцептором может быть и свободный азот, при этом происходит его связывание, азотфиксация, осуществляемое с помощью железосодержащего фермента нитрогеназы.

Следует заметить, что донором электронов может быть не только кислород, но и некоторые другие элементы, например, сера ( $H_2S$ ), азот ( $NH_3$ ), углерод ( $CH_4$ ).

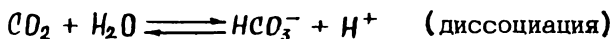
При фотосинтезе меняется концентрация  $CO_2$  и  $O_2$  и в фотосинтетически активных зонах водоемов (эвфотических зонах) наблюдаются сильные суточные колебания в концентрации кислорода и в параметрах, связанных с различными формами существования углекислоты ( $CO_2$  своб.,  $H_2CO_3$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ , pH). Все это вызывает различные физико-химические процессы, значительно изменяющие состав природных вод.

Остановимся сначала на колебании концентрации кислорода. Выделяющийся при фотосинтезе в дневное время кислород создает значительные пересыщения (до 200%) сравнительно с нормальной его растворимостью при равновесии с атмосферой. Это связано с тем, что диффузия кислорода в водной среде и его обмен с атмосферой идут значительно медленнее, чем выделение при фотосинтезе. При интенсивном перемешивании пересыщение кислородом не имеет четко выраженного максимума по вертикали, а наблюдается во всей эвфотической зоне. Если же последняя распространяется на зону затрудненной циркуляции (слой скачка плотности), то здесь наблюдается максимум кислорода. Пересыщение кислородом в период фото-

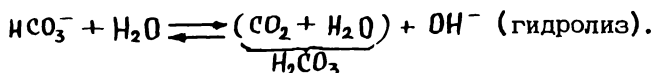
синтеза интенсифицирует процессы окисления, в частности всевозможных веществ в сточных водах. Это явление используется для очистки промстоков. В ночное время кислород интенсивно используется для дыхания, и его содержание резко падает.

При фотосинтезе происходит сдвиг карбонатного равновесия, что ведет к изменению pH. Этот процесс протекает по-разному при значениях  $\text{pH} < 8,3$ – $8,5$ , когда присутствует свободная  $\text{CO}_2$ , и при значениях  $\text{pH} > 8,3$ – $8,5$ , когда она находится в связанной форме.

В первом случае карбонатная система определяется следующими равновесиями диссоциации и гидролиза:

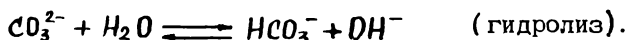


и

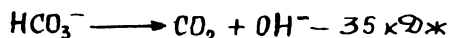


При потреблении  $\text{CO}_2$  равновесие диссоциации сдвинется влево, а гидролиза – вправо, что приведет к накоплению  $\text{OH}^-$ -ионов и повышению pH. Накопление  $\text{CO}_2$  при дыхании вызовет обратный эффект.

При величине  $\text{pH} > 8,3$ – $8,5$  карбонатная система будет определяться другими равновесиями:



Необходимая  $\text{CO}_2$  извлекается из  $\text{HCO}_3^-$ -иона



что требует энергетических затрат. При этом происходит дальнейшее подщелачивание среды. Одновременное присутствие ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  придает карбонатной системе буферные свойства.

Следует отметить принципиальное отличие в физиологии фотосинтезирующих организмов, развивающихся при pH ниже  $8,3$ – $8,5$  (свободная уголекислота) и выше  $8,3$ – $8,5$  (извлечение при расщеплении иона  $\text{HCO}_3^-$ ).

В результате роста pH усиливается диссоциация угольной кислоты, появляются ионы  $\text{CO}_3^{2-}$  что в свою очередь вызывает серию физико-химических процессов, как-то: осаждение  $\text{CaCO}_3$  образование комплексных соединений, уменьшение ионной силы раствора и падение уде-

льной электропроводности. Кроме того, происходит связывание кальцием минеральных соединений фосфора, изменяются условия миграции тяжелых металлов и т.д.

В процессе дыхания выделяющаяся углекислота связывается  $\text{OH}^-$  – ионами и среда подкисляется, что также влечет за собой серию физико-химических процессов. На рис.10 показаны суточные изменения  $\text{O}_2$  и  $\text{pH}$  полученные в результате работы автоматической системы непрерывного контроля качества воды.

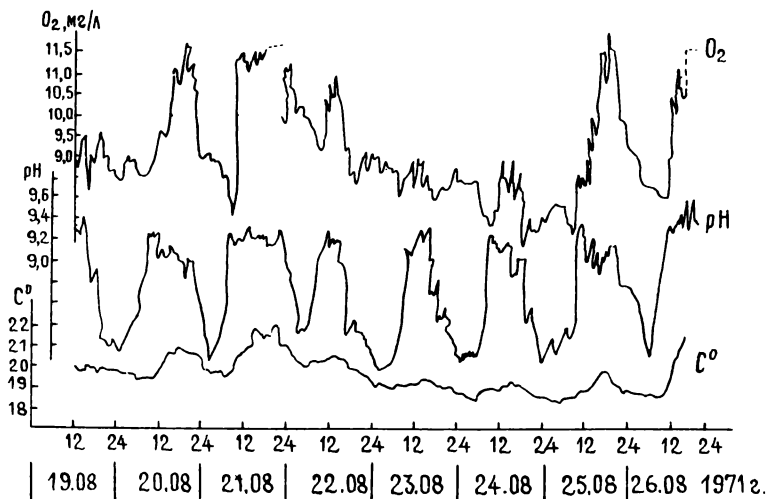
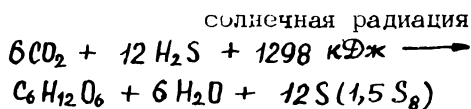


Рис.10. Изменения содержания кислорода (мг/л), величины  $\text{pH}$  и температуры по результатам работы автоматической системы непрерывного контроля качества воды

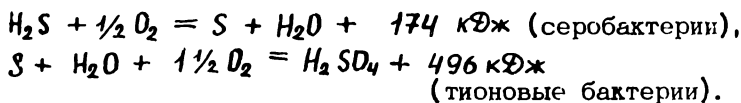
Помимо фотосинтеза в условиях биосферы земного шара существует и второстепенный, тоже фотохимический процесс, с помощью которого аккумулируется солнечная энергия. Этот процесс схематически может быть выражен следующим уравнением:



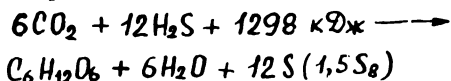
В химическом отношении этот процесс отличается от основного процесса фотосинтеза тем, что донором водорода для образования углевода служит сернистый водород

(сероводород), а не "кислородный водород" (вода). Кроме того, рассматриваемый процесс необратим, так как для получения аккумулярованной энергии необходим дополнительно свободный кислород. Естественно, что рассматриваемый процесс накопления солнечной энергии носит второстепенный характер и имеет ограниченное распространение. Он присущ жизнедеятельности окрашенных (пурпурных и зеленых) серобактерий при наличии света. Образующаяся при этом сера откладывается внутри или на поверхности бактериальных клеток, главным образом в полимеризованной форме из 8 атомов. После отмирания и разложения бактерий она может накапливаться на дне водоемов.

**Хе м о с и н т е з.** Если в водоеме существует зона интенсивного окисления восстановленных веществ, поступающих из придонных слоев, то энергия окисления может использоваться организмами для синтеза органического вещества. Этот процесс называется "хемосинтез". Так, при окислении сероводорода или серы схема хемосинтеза имеет следующий вид:



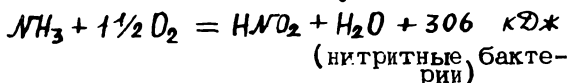
Выделяющаяся при окислении энергия используется для синтеза органического вещества:

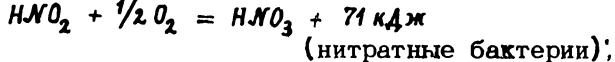


Поскольку при хемосинтезе поглощается углекислота, то также происходит подщелачивание среды.

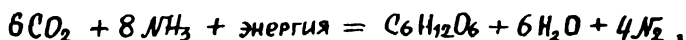
При наличии света серобактерии способны к фотосинтезу, при его отсутствии – к хемосинтезу. Поскольку все хемосинтезирующие организмы существуют на границе восстановленной и окисленной сред в условиях сильного дефицита кислорода, их принято называть факультативными (частичными) анаэробами.

Хемосинтез на основе восстановленных соединений азота схематически имеет следующий вид:





и затем:



Образующийся при этом свободный азот теряется водоемом (денитрификация) и может быть восполнен при связывании свободного азота некоторыми видами гидробионтов (азотфиксация).

Бактерии гремучего газа осуществляют хемосинтез за счет энергии при окислении водорода, метановые – за счет окисления метана, железобактерии – за счет окисления двухвалентного железа и т.д. Основным условием для хемосинтеза является наличие в водоеме слоя соприкосновения бескислородной придонной зоны с восстановительными условиями с верхней зоной, где присутствует свободный кислород.

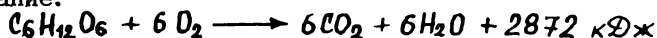
Все рассмотренные выше процессы происходят при участии организмов, синтезирующих органическое вещество и не нуждающихся в его поступлении извне. Это группа автотрофных (лат. авто – сам, греч. трофос – корм, пища) организмов. Подобные организмы нуждаются в наличии в среде обитания свободного кислорода, необходимого для дыхания и окисления, поэтому они носят также название "аэробные".

**А н а э р о б н ы е п р о ц е с с ы.** По несколько иным энергетическим схемам осуществляется деятельность другой группы организмов, способных существовать в среде, полностью лишенной свободного кислорода (анаэробы)<sup>1</sup>. Энергию для своей жизнедеятельности они также получают в результате скисления органического вещества, подобно процессу дыхания, рассмотренному выше. Отличие в жизнедеятельности анаэробных организмов состоит в том, что они не синтезируют органические вещества, а нуждаются в его поступлении извне и поэто-

<sup>1</sup> В отличие от факультативных (частичных) анаэробов, эти организмы носят название "облигатные (устойчивые) анаэробы".

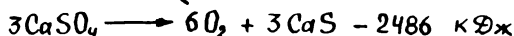
му называются также гетеротрофными (греч. гетеро - другой). Окисление органических соединений анаэробными организмами осуществляется связанным кислородом, входящим в некоторые соединения (например, неорганические ионы  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  и др.). При этом происходит восстановление этих соединений. Интересно отметить возникающую аналогию между использованием связанного кислорода при анаэробном процессе и связанной углекислоты при фотосинтезе. Схематически анаэробный процесс может быть изображен в следующем виде:

Дыхание:



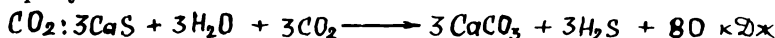
Восстановление

кислородных  
соединений:

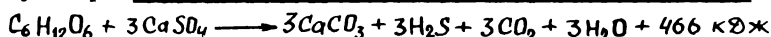


Гидролиз в

присутствии



Суммарно



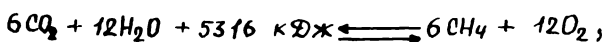
Основные энергетические затраты приходятся на восстановление кислородных соединений. Однако остаточная энергия (около 16%) обеспечивает жизнедеятельность анаэробов. Образующийся сероводород диффундирует в верхние слои, где на границе кислородной зоны он будет окислен хемосинтезирующими организмами, и энергия его окисления вновь использована для синтеза органического вещества.

Таким образом, аккумулированная в процессе фотосинтеза энергия в водоеме передается с помощью органического вещества с "этажа" на "этаж" и многократно используется организмами. Поскольку КПД биохимических процессов составляет 60-70%, то рассеяние энергии в водоеме легко пополняется дополнительным поступлением органического вещества при фотосинтезе.

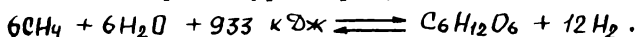
Анаэробное восстановление способно изменить даже основной солевой состав водоема. Так, озеро сульфатного типа при восстановлении сульфатов натрия перейдет в карбонатный, содовый тип.



Такова энергетика основных биологических процессов, характерных для условий биосферы Земли. Однако с энергетической точки зрения процесс фотосинтеза далеко не совершенен. Аккумулирование фотоэнергии выгоднее производить, например, по такой схеме:



энергетический уровень которой в два раза выше, чем синтез глюкозы. Однако энергетическое вещество ( $\text{CH}_4$ ) в земных условиях малоустойчиво, так как находится в газообразном состоянии ( $t_{\text{кипения}} -164^\circ\text{C}$ ), поскольку относится к слабо гидрированным соединениям. В то же время сильно гидрированные соединения типа парафина теряют способность к реакциям. Поэтому выбранные в процессе эволюции среднегидрированные соединения типа углеводов являются наиболее оптимальным энергетическим веществом для условий Земли. Если предположить существование планеты с условиями температуры на поверхности, допускающей существование метана в жидкой фазе и достаточно высокой радиацией, то процесс фотосинтеза на основе метана может оказаться более выгодным. Весьма вероятно, что при этом основой для биохимических процессов может оказаться не белок, а какое-то другое, неизвестное нам соединение. Теоретически процесс фотосинтеза на основе углеводов можно представить и для метаново-водородно-аммиачной атмосферы планет-гигантов Солнечной системы (Юпитер, Сатурн, Уран)



В заключение отметим, что все рассмотренные процессы связаны с энергией передачи электронов и протонов, т.е. являются чисто химическими. Однако можно предположить, что существование жизни (в энергетическом аспекте) может обеспечиваться и иными процессами, помимо фотохимических и химических. Можно допустить в определенных условиях существование организмов, инициирующих ядерные процессы, использующих геотермику или другие виды электромагнитных излучений помимо света.

1. А л е к и н О.А. Основы гидрохимии. – Л.: Гидрометеиздат, 1970.
2. Б л о х А.М. Структура воды и геологические процессы. – М.: Недра, 1969.
3. И з р а э л ь Ю.А. Экология и контроль состояния природной среды. – Л.: Гидрометеиздат, 1979.
4. К л а с с е н В.Н. Омагничивание водных систем. – М.: Химия, 1979.
5. Г е л т о н А., Д е в и с П., С э т т е р Р. Жизнь зеленого растения. – М.: Мир, 1983.
6. Т а у б е П.Р., Б а р а н о в а А.Г. Химия и микробиология воды. – М.: Высшая школа, 1983.
7. Общая химия /Под ред. Е.М.Соколовской, Г.Д.Вовченко, Л.С.Гузея. – М.: Изд-во МГУ, 1980.
8. Х о р н Р. Морская химия. – М.: Мир, 1972
9. ГОСТ 17403-72. Гидрохимия. Основные понятия. Термины и определения.
10. ГОСТ 2874-82 Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством.

|                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| П р е д и с л о в и е.....                                                                            | 3  |
| 1. Экологические проблемы и роль гидрохимии на современном этапе развития общества.....               | 5  |
| 1.1. Взаимодействие общества и природной среды.....                                                   | 6  |
| 1.2. Различия в функционировании наземных и водных экосистем.....                                     | 9  |
| 1.3. Составляющие вещественного баланса экосистемы.....                                               | 11 |
| 1.4. Содержание и задачи современной гидрохимии.....                                                  | 15 |
| 2 Свойства воды и водных растворов. Их проявление в природных процессах и экологическое значение..... | 16 |
| 2.1. Главная аномалия воды.....                                                                       | 16 |
| 2.2 Вода как растворитель. Гидратация, электрострикция.....                                           | 19 |
| 2.3. Теплємкость.....                                                                                 | 20 |
| 2.4. Вязкость.....                                                                                    | 21 |
| Влияние внешних условий на вязкость чистой воды.....                                                  | 22 |
| Влияние растворенных веществ.....                                                                     | 23 |
| Влияние организмов и полимеров.....                                                                   |    |
| 2.5. Особенности фазовых переходов вода-лед                                                           | 25 |
| 2.6. Влияние внешних полей на свойства воды и водных растворов. "Структурная память" воды.....        | 27 |
| Омагниченная вода.....                                                                                | 28 |
| Влияние слабых естественных полей.....                                                                | 29 |
| Влияние гравитационных полей.....                                                                     | 30 |
| Талая вода.....                                                                                       | 31 |
| 2.7. Диффузия.....                                                                                    | 31 |
| 2.8. Осмотическое давление.....                                                                       | 32 |
| 2.9. Давление пара. Испарение и замерзание растворов. Криогидраты.....                                | 35 |
| 3. Химические процессы в природных водах.....                                                         | 40 |
| 3.1. Слабые электролиты, pH.....                                                                      | 40 |
| 3.2. Окислительно-восстановительный потенциал                                                         | 45 |

|                                                          |     |
|----------------------------------------------------------|-----|
| 3.3. Сильные электролиты.....                            | 48  |
| 3.4. Гидролиз.....                                       | 50  |
| 3.5. Буферные растворы.....                              | 53  |
| 3.6. Коллоидное состояние вещества.....                  | 54  |
| Дисперсные системы.....                                  | 55  |
| Основные свойства коллоидов.....                         | 56  |
| Адсорбция на границе раздела жидкость-газ.....           | 63  |
| 4. Природные воды как полидисперсные системы             | 67  |
| 4.1. Основной состав природных вод.....                  | 67  |
| 4.2. Растворимость природных минеральных соединений..... | 74  |
| 4.3. Растворенные газы в природных водах....             | 77  |
| 4.4. Органическое вещество в природных водах             | 80  |
| 4.5. Основные понятия гидрохимии.....                    | 85  |
| 5. Фото- и хемосинтез и анаэробные процессы.             |     |
| Их влияние на гидрохимические показатели.....            | 92  |
| Рекомендуемая литература.....                            | 102 |

## УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

Цыцарин Георгий Васильевич  
ВВЕДЕНИЕ В ГИДРОХИМИЮ

Учебное пособие для студентов-гидрологов

---

Редактор И.Б.Рослова

Н/К

Подписано в печать 20.4.88 г., № Л-36627

Формат 60х90/16. Бумага писчая. Офсетная печать.

Уч.-изд.л. 5,65. Тираж 500 экз. Заказ 1821. Цена 20 к.

Заказное

Орден "Знак почета" Издательство Московского университета  
103009, Москва, ул. Герцена, 5/7.

Отпечатано в ЛИК МГУ.

119899. Москва, Ленинские горы, МГУ им. М.В. Ломоносова.  
географический факультет