

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ»

И. В. Вольф, М. А. Синякова

ХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

ХИМИЯ ГИДРОСФЕРЫ

Учебное пособие

Санкт-Петербург
2013

УДК 502.3(075)

ББК 20.1я7

В720 И. В. Вольф, М. А. Синякова. Химия окружающей среды. Химия гидросферы: учебное пособие; СПбГТУРП.- СПб., 2013. - 90 с.

Учебное пособие посвящено вопросам химии окружающей среды, прежде всего химии гидросферы. Содержит сведения о свойствах природных вод, их наиболее характерных природных и антропогенных примесях, химических и биохимических процессах, протекающих в гидросфере, процессах перемещения химических веществ и элементов.

Предназначено для студентов дневной, вечерней и заочной формы обучения по направлению 241000 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии».

Рецензенты: доцент кафедры физической химии Химического факультета СПбГУ, канд. хим. наук Г. И. Шумилова; профессор СПбГПУ, канд. техн. наук А. И. Шишкин.

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом СПбГТУРП в качестве учебного пособия.

Редактор и корректор В. А. Басова

Технический редактор Л. Я. Титова

Темплан 2013 г., поз.81

Подп. к печати 30.09.13. Формат 60х84/16. Бумага тип № 1.

Печать офсетная. Объём 5,75 печ.л; 5,75 уч.-изд. л. Тираж 300 экз.

Изд. № 81. Цена «С». Заказ

Ризограф Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров,
198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4.

© Санкт-Петербургский
государственный технологический
университет растительных
полимеров, 2013.

Оглавление

Введение	4
1. Изменение состояния природной среды во времени	6
2. Земля и её сферы	8
3. Гидросфера	16
4. Вода и её свойства	18
5. Примеси природных вод	24
5.1. Взвешенные вещества	25
5.2. Растворённые органические вещества	27
5.3. Растворённые минеральные вещества (ионный состав воды) ...	32
5.4. Растворённые газы	34
6. Влияние примесей на свойства природных и сточных вод	38
7. Формирование состава природных вод	43
8. Загрязняющие вещества в водах, источники их поступления, распространение и трансформация	45
9. Гидрохимия водных объектов	55
9.1. Гидрохимия рек	55
9.2. Гидрохимия озёр	58
9.3. Гидрохимия водохранилищ	60
9.4. Гидрохимия болот	61
9.5. Гидрохимия ледников	62
9.6. Химия подземных вод	63
9.7. Гидрохимия Мирового океана	66
10. Особенности антропогенного воздействия на различные типы водных объектов	72
11. Глобальные круговороты веществ	77
11.1. Круговорот воды	78
11.2. Круговорот кислорода	78
11.3. Круговорот углерода	80
11.4. Круговорот азота	81
11.5. Круговорот фосфора	82
11.6. Круговорот кальция	84
11.7. Круговорот ртути	85
Библиографический список	87

Введение

Жизнь и хозяйственная деятельность человека неразрывно связана с использованием природных ресурсов и изменением состояния окружающей природной среды. Природа влияет на человеческое сообщество в целом и на отдельных его представителей в частности, и человечество также влияет на природу. Это влияние, сначала незначительное, возрастало по мере увеличения численности населения и его технической оснащённости. Со временем негативные последствия, вызванные антропогенным воздействием на окружающую среду, приняли такие размеры, что поставили под угрозу существование самого человеческого сообщества. Совокупность негативных антропогенных воздействий на природу и вызванные ими последствия получили название «экологический кризис».

Выход из экологического кризиса возможен только в результате тщательно продуманных и грамотных действий, в которых должны принять участие как мощные мировые, региональные и национальные организации, так и отдельные личности. В решении этой глобальной задачи призваны сыграть свою роль и специалисты по охране окружающей среды, формирование же знающих специалистов невозможно без изучения химии окружающей среды (экологической химии).

Содержанием химии окружающей среды (ХОС) является изучение и описание состояния геосфер Земли, прежде всего атмосферы, гидросферы и почвы, влияющих на них факторов, как природных, так и антропогенных, путей и механизмов перемещения и трансформации различных веществ в окружающей природной среде. Из изложенного следует, что ХОС находится в тесной взаимосвязи с целым рядом наук, к которым относятся экология, неорганическая, органическая, физическая и коллоидная химия, геология, гидрология, метеорология, почвоведение и т. д. При решении задач, связанных с ХОС, необходимо учитывать технологические и экономические аспекты.

Все сферы Земли находятся в постоянном взаимодействии и образуют единую систему, поэтому их защита от негативных воздействий также является общемировой проблемой. Современное человечество, разделяемое экологическими, идеологическими и религиозными распрями, уделяет охране окружающей среды непростительно мало сил, но примеры успешного международного сотрудничества в решении экологических проблем имеются, и это вселяет определённые надежды. Чтобы выжить, человечество должно создать устойчивое сообщество, способное разумно управлять окружающей средой и сформировать глобальную стабильную цивилизацию. Стремление к воплощению этих целей нашло своё отражение и развитие в решениях Конференции ООН по окружающей среде (Рио-де-Жанейро, 1992). Конференцией разработаны и приняты Декларация по окружающей среде и Повестка дня на XXI век. Концепция перехода Российской Федерации к устойчивому развитию была утверждена Указом президента РФ от 1 апреля 1996 года. Она признаёт необходимым осуществить в Российской Федерации последовательный переход к устойчивому развитию, обеспечивающий сбалансированное решение социально-экологических задач и проблем, сохранения благоприятной окружающей среды и природно-ресурсного потенциала в целях удовлетворения потребностей настоящего и будущего поколений.

Академик Г. В. Стадницкий часто говорил своим ученикам, что «охранять окружающую среду – это значит правильно ею пользоваться» [1]. А грамотное природопользование невозможно без знания об объекте – то есть без химии окружающей среды.

1. ИЗМЕНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ ВО ВРЕМЕНИ

В известном человечеству мире нет ничего постоянного, и наша планета не является исключением из общего правила: со времени её зарождения (4,54 – 4,7 млрд. лет назад) и до настоящего момента Земля постоянно меняется. Изменения, происходящие на нашей планете, носят как циклический (например, смена сезонов), так и направленный характер.

Согласно наиболее обоснованной на сегодняшний день научной теории, все планеты Солнечной системы сформировались из протопланетного облака пыли и газа. В течение некоторого времени после этого происходили процессы дифференциации вещества Земли, изменения состава атмосферы, формирования ядра, мантии и земной коры. В ходе дифференциации вещества лёгкие элементы и соединения поднимались из более глубоких слоёв Земли в атмосферу и затем в межпланетное пространство, а более тяжёлые опускались из атмосферы и поверхностных слоёв планеты в её глубины. Эти тектонические процессы продолжаются и в настоящее время, они сопровождаются выделением тепла и вносят свой вклад в тепловой режим Земли.

Предполагается, что первичная земная атмосфера напоминала современную венерианскую и состояла из H_2 , He, паров кислот и CO_2 . Постепенно Земля теряла водород и гелий, удалявшиеся в космическое пространство, а бурная вулканическая деятельность приводила к поступлению в атмосферу водяного пара (H_2O), CO_2 , SO_2 , N_2 , CH_4 , Ar, HCl и других газов. Поверхность Земли постепенно остывала; около 4 млрд. лет назад она остыла настолько, что произошла конденсация водяного пара и образовалась первичная гидросфера. В течение всего этого времени планета походила на химический реактор, где различные химические вещества, находившиеся в различном агрегатном состоянии, контактировали друг с другом. Важной частью этого реактора была нагретая вода с растворёнными в ней компонентами, так называемый «первичный бульон», где, по

существующим представлениям (теория Опарина), произошла химическая реакция синтеза аминокислот. Из аминокислот затем сформировались белки, затем появилась жизнь - как «форма существования белковых тел» (Ф. Энгельс).

Появившиеся живые организмы (биота) начинают оказывать своё влияние на состояние планеты; ярчайшим проявлением этого влияния стала так называемая «кислородная революция», или «кислородная катастрофа».

В числе компонентов биоты выделяют группу фотосинтетиков: они осуществляют реакцию фотосинтеза, в ходе которой поглощают CO_2 и выделяют O_2 . Появление архебактерий - фотосинтетиков привело к постепенному уменьшению содержания в земной атмосфере углекислого газа и увеличению содержания кислорода; примерно 2,4 - 2,7 млрд. лет назад количество O_2 превысило количество CO_2 и характер атмосферы сменился с восстановительного на окислительный. Это явление, имевшее громадное геологическое и биологическое значение, и было названо впоследствии «кислородной революцией». Накопление кислорода продолжалось; концентрация O_2 , близкая к современной, была достигнута около 400 млн. лет назад (рис. 1).

Среди представителей биоты особую роль играет род *Homo sapiens* («Человек разумный»). Влияние, оказываемое людьми на жизнь Земли, было сначала незначительным, но затем возросло настолько, что антропогенные факторы по своему значению стали сравнимы с природными. Например, количество твёрдых веществ, переносимых всеми реками земного шара, оценивается в 22 млрд. тонн в год, перенос твёрдых частиц ветрами - в 1,6 млрд. тонн в год, а добыча минерального сырья приводит к перемещению 100 млрд. тонн твёрдых веществ в год.

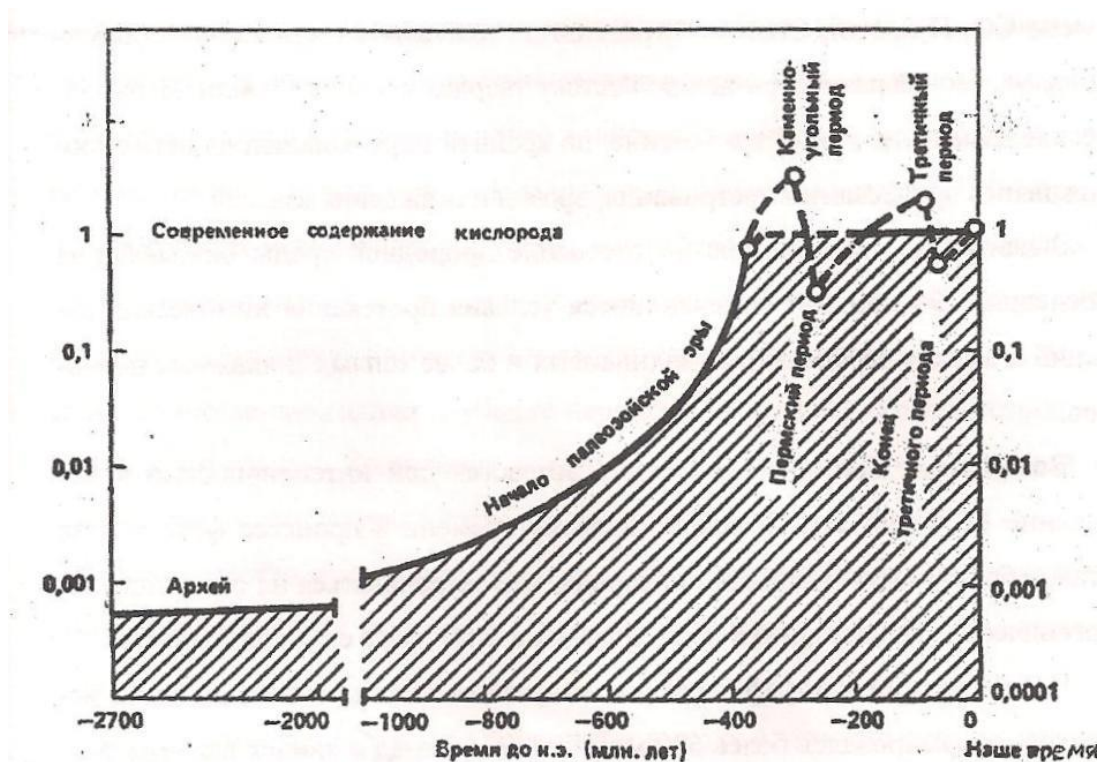


Рис. 1. Изменение содержания кислорода в атмосфере во времени.

Деятельность людей включает уничтожение естественных экосистем и создание антропогенных (полей, садов, поселений различного типа), уничтожение одних видов животных и расселение других в новые области обитания (интродукцию), осушение болот и создание искусственных водоёмов. Многие виды человеческой деятельности связаны с потреблением O_2 и выделением CO_2 , что вызывает изменения в атмосфере планеты.

Вопросы для самоконтроля:

1. Как, по современным представлениям, сформировалась Земля?
2. Что такое дифференциация вещества Земли?
3. Что такое «кислородная революция»?

2. ЗЕМЛЯ И ЕЁ СФЕРЫ

На краю Галактики Млечного пути находится звезда спектрального класса G2V («жёлтый карлик»), именуемая «Солнце». Эта звезда является центром системы, в которую входят планеты, кометы, астероиды, спутники

планет. Третья планета от Солнца - Земля; она движется вокруг Солнца по эллиптической орбите, одновременно вращаясь вокруг собственной оси. Ось вращения Земли наклонена к плоскости эклиптики (орбиты) под углом $66,5^{\circ}$; наличие наклона обуславливает наличие сезонов. В зависимости от того, на каком участке орбиты находится Земля в тот или иной момент времени, её полюса и прилегающие к ним области будут освещаться с различной интенсивностью, в пределах полярных кругов (Северного и Южного) приводя к появлению полярного дня и полярной ночи; при движении от полюсов к экватору сезонные изменения становятся всё менее заметными. Полный цикл обращения планеты вокруг Солнца называется годом и совершается чуть более чем за 365 дней. Вращение Земли вокруг собственной оси приводит к смене дня и ночи.

С точки зрения геометрии наша планета представляет собой геоид – сложное тело вращения, которое можно приблизительно уподобить сплюснутому сверху и снизу шару. Из-за этой особенности полярный радиус (расстояние от центра Земли до полюса) несколько меньше экваториального (расстояния от центра Земли до экватора). Третью планету от Солнца можно описать с помощью набора физических (табл. 1) и химических (табл. 2) характеристик.

Земля обладает одним спутником – Луной; этот спутник также относится к числу природных факторов, оказывающих влияние на состояние нашей планеты.

Наиболее распространёнными химическими элементами, входящими в состав Земли, являются кислород, железо и кремний, связанные друг с другом и с другими элементами в различные химические соединения (табл. 2). Эти соединения формируют разнообразие минералов, горных пород, растений, животных и всего существующего на Земле.

Таблица 1.

Геометрические и физические параметры Земли.

Параметр	Величина	Единица измерения
Среднее расстояние от Солнца	149,5	млн. км
Средняя скорость движения по орбите	29,8	км/с
Количество энергии, получаемой от Солнца	$5,4 \cdot 10^{21}$	кДж/год
Экваториальный радиус	6 378,2	км
Полярный радиус	6 356,9	км
Средний радиус	6 371,1	км
Масса	$5,9 \cdot 10^{27}$	т
Средняя плотность	5,52	г/см ³
Средняя плотность поверхностных пород	2,75	г/см ³

В составе нашей планеты можно выделить несколько слоёв, называемых «геосферами». Геосфера – это более или менее правильная концентрическая оболочка Земли, охватывающая всю планету, имеющая границы раздела с другими концентрическими оболочками и в пределах этих границ характеризующаяся определённой однородностью химического состава и физических свойств.

Самой внешней оболочкой Земли является её **магнитосфера** - область, в пределах которой напряжённость магнитного поля Земли превалирует над напряжённостью магнитных полей всех остальных небесных тел. Она имеет сложную форму и не постоянна во времени.

Таблица 2.

Средний химический состав Земли, массовые % [2].

Элементы	По А. Е. Ферсману, 1932	По В.Рамамурти и Р. Холлу, 1970	По Р.Ганапати и Э.Андерсу, 1974	По Дж.Смиту, 1979	По Дж.Моргану и Э.Андерсу, 1980
O	28,03	30,75	28,50	31,30	30,12
Fe	37,04	29,30	35,87	31,70	32,07
Si	14,47	14,73	14,34	15,10	15,12
Mg	11,50	15,70	19,21	13,70	13,90
Ni	2,96	1,65	2,04	1,72	1,82
S	1,44	4,65	1,84	2,91	2,92
Ca	1,38	1,54	1,93	2,28	1,54
Al	1,22	1,29	1,77	1,83	1,41
Na	0,52	0,30	0,158	0,085	0,12
Cr	0,26	-	0,478	0,416	0,41
Ti	-	-	0,1	0,093	0,08
Mn	0,18	-	0,059	0,047	0,075
K	0,15	-	0,017	0,013	0,023
P	0,12	-	0,215	0,18	0,19

Далее начинается **атмосфера** – газовая оболочка нашей планеты; её верхнюю границу проводят на высоте от 500 до 3 000 км от поверхности Земли. Такой разброс вызван тем, что плотность воздуха (атмосферной смеси газов) при движении в глубь космоса уменьшается постепенно, поэтому определение внешней границы затруднительно. Суммарная масса атмосферы составляет около одной миллионной части всей массы Земли.

Ниже атмосферы находится **гидросфера** – водная оболочка Земли, наиболее массивной частью которой является Мировой океан; он покрывает

71 % земной поверхности. Толщина гидросферы составляет в среднем 3,8 км, на её долю приходится 0,02 % массы Земли.

Далее начинается твёрдое вещество планеты; его строение достоверно известно на 12 км вглубь (это глубина Кольской Сверхглубокой скважины). О более глубоких слоях можно судить лишь на основании сейсмических исследований и некоторых теоретических выкладок; они изучены меньше, чем околоземное космическое пространство. В составе твёрдого тела Земли выделяют *земную кору, мантию* и *ядро* (рис. 2).

Сейсмические волны - это упругие колебания, распространяющиеся в Земле от очагов землетрясений, взрывов и других источников. Бывают колебания поверхностные и объёмные, последние делятся на продольные (Р-волны) и поперечные (S-волны). Продольные волны представляют собой последовательное сжатие и расширение материала; они распространяются во всех средах, и скорость их примерно в 1,7 раза больше, чем скорость поперечных волн. Последние состоят из упругих колебаний, поперечных по отношению к направлению движения волны; они распространяются только в твёрдых телах и не проходят через жидкости и газы. Кроме того, скорость движения любых волн через различные материалы неодинакова. Таким образом, анализируя распространение волн в Земле, можно оценить, через какие среды они проходили и где находятся границы этих сред.

Так, нижней границей земной коры считается сейсмический раздел, ниже которого скорость распространения объёмных волн обоих типов заметно возрастает. Этот раздел был обнаружен сербским учёным Мохоровичичем в 1912 году и назван «границей Мохоровичича» в его честь.

Толщина земной коры колеблется от 5-20 км под водами океанов до 30-40 км в под равнинными участками суши и до 50-75 км под горными регионами. Суммарная масса коры составляет ~ 0,8 % от всей массы Земли.

Химический состав земной коры несколько отличается от состава Земли в целом. Основные компоненты коры – это силикаты и алюмосиликаты щелочных и щелочноземельных металлов (табл. 3).

В составе земной коры принято выделять слой осадочных пород, гранитный слой и базальтовый слой (порядок слоев соответствует движению от поверхности в глубь Земли). Толщина этих слоев на различных участках коры неодинакова; под дном океана может отсутствовать гранитный слой (соответственно, остаются слой осадочных пород и базальтовый).

Таблица 3.

Средний химический состав земной коры, массовые % [2].

Элементы	По А. П. Виноградову, 1962	По В. Мейсону, 1971	По А. А. Ярославскому, 1974
O	49,13	46,60	47,90
Si	7,45	27,72	29,50
Al	7,45	8,13	8,14
Fe	4,20	5,00	4,37
Mg	2,35	2,09	1,79
Ca	3,25	3,63	2,71
Na	2,40	2,83	2,01
K	2,35	2,59	2,40
Ti	0,61	-	0,52
C	0,36	-	0,27
H	0,15	-	0,16
Mn	-	-	0,12
S	-	-	0,10

Ниже границы Мохоровичича начинается мантия; это самая массивная сфера Земли, 67,2 % всего вещества планеты. В составе мантии выделяют несколько подслоёв, из которых особого внимания заслуживает так называемая *астеносфера*. Это слой пониженной твёрдости, прочности и вязкости; расположен он на глубине примерно 100 км под континентами и

примерно 50 км под океанами, простирается до 250 – 350 км в глубь Земли. Всё, что выше астеносферы, то есть кору и вышележащие подслои мантии, называют *литосферой*.

Литосфера состоит из отдельных образований, именуемых «плитами» или «платформами». Если сравнивать земной шар с арбузом, то литосферные плиты можно уподобить кускам корки, которые, однако, не остаются неподвижными, а перемещаются относительно друг друга, «плавают» по астеносфере. Нагретое и ожиженное вещество астеносферы поднимается вверх, изливается в рифтовых зонах и застывает. Эти процессы повторяются многократно и приводят к «спеддингу» - расстиланию вещества и расталкиванию платформ; скорость процесса колеблется от нескольких мм до 18 см в год. Поверхность Земли конечна; следовательно, сместившаяся плита рано или поздно столкнётся с другой плитой. Результаты этого столкновения зависят от типа взаимодействующих плит: это может быть «субдукция», в ходе которой более тяжёлая и холодная плита, подходящая к более легкой, уходит под неё; чрезвычайно редкая «обдукция» - наплзание более тяжёлой плиты на легкую; столкновение двух похожих по типу плит – «коллизия». Центральные части литосферных плит тектонически стабильны; края же испытывают напряжение, особенно в зонах субдукции, и представляют собой зоны сейсмической активности.

На глубине 2 900 км фиксируется новый сейсмический раздел, именуемый «границей Гутенберга»: ниже него скорость продольных волн уменьшается, а поперечные волны гасятся. Часть Земли, находящуюся ниже границы Гутенберга, называют «ядром» (рис. 2). Строение ядра в настоящее время достоверно не известно. Существует несколько теорий, посвященных земному ядру; они базируются на данных сейсмических исследований, результатах исследований метеоритов и некоторых других основаниях, например, на известном противоречии между плотностью поверхностных пород и плотностью вещества Земли в целом (табл. 1). Наиболее обоснованным выглядит предположение о преимущественно

железоникелевом ядре, содержащем также кислород, серу и кремний; высказывается также идея о значительной роли в ядре урана и тория.

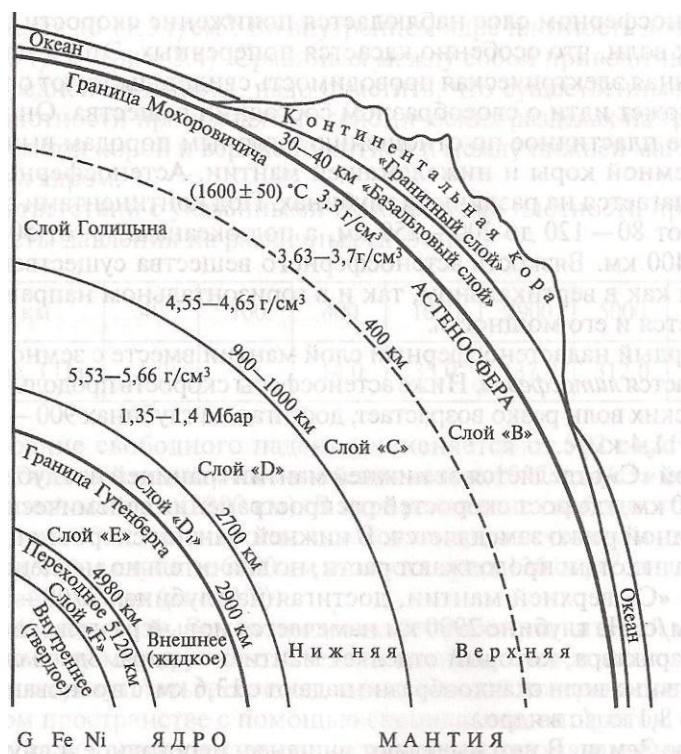


Рис. 2. Внутренние сферы Земли [2].

Гидросфера, атмосфера (в основном её нижняя часть) и литосфера (в особенности её верхние слои) являются областями распространения земной биоты; живые организмы и совокупный ареал их обитания называют **биосферой**. Биосфера представляет из себя не случайную совокупность живых организмов, а сложную иерархию экосистем, связанных между собой множеством взаимодействий.

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое «геосфера»?
2. Какие основные сферы принято выделять при описании Земли?
3. Как и по каким причинам перемещаются литосферные плиты?
4. Что можно сказать о химическом составе Земли?
5. Что такое «биосфера»?

3. ГИДРОСФЕРА

Гидросфера – это водная оболочка Земли. Иногда в её состав включают только поверхностные воды, т. е. воды Мирового океана, рек, озёр, ледников и т. д.; иногда - все воды планеты, в том числе атмосферный водяной пар и воду, входящую в состав минералов и живых организмов. Но чаще всего под гидросферой понимают совокупность жидких и твёрдых вод, находящихся на поверхности земли и в пределах литосферы.

Гидросферу можно рассматривать как совокупность водных объектов. Они подразделяются на водоёмы, водотоки и особые водные объекты.

Водоёмы – скопления жидкой воды в углублениях земной поверхности с замедленным движением вод: океаны, озёра, болота, водохранилища.

К водотокам относятся поверхностные скопления жидкой воды с её постоянным движением в направлении уклона: реки, ручьи, каналы.

Всё, что не укладывается в рамки двух приведённых выше определений, относится к особым водным объектам; это прежде всего ледники и подземные воды.

Водотоки бывают постоянными и временными (пересыхающими).

Многие водные объекты обладают территорией водосбора: это часть земной поверхности и толщи почв и горных пород, откуда вода поступает к данному объекту. Водосборы имеются у всех океанов, морей, озёр, рек. Граница между водосборами смежных водных объектов называется «водоразделом». Различают поверхностный (орографический) и подземный водоразделы [3].

Совокупность всех водных объектов на данной территории называется «гидрографической сетью». Часть гидрографической сети, представленная водотоками, называется «русловой сетью», а часть, представленная реками – речной сетью.

Любой водный объект может быть описан с помощью набора следующих гидрологических характеристик:

1. Характеристики формы и размера объекта: длина L , ширина B , глубина H (м), площадь зеркала (поверхности воды) S (A , F) и т. д.
2. Характеристики водного режима: уровень воды, скорость течения v , расход Q , уклон I (i) и т. д.
3. Характеристики теплового режима: температура воды, снега, теплоёмкость и т. д.
4. Характеристики ледового режима: сроки замерзания, ледостава, вскрытия, очищения ото льда, толщина ледяного покрова и т. д.
5. Характеристики режима наносов: количество наносов, распределение частиц наносов по фракциям и т. д.

Кроме того, для описания водных объектов используются гидрохимические характеристики: минерализация (солесодержание) и солёность, концентрации отдельных ионов, газов и т. д.; гидрофизические характеристики: плотность воды в водном объекте, вязкость и т. д.; гидробиологические характеристики: состав и численность живых организмов, их биомасса и т. д.

Совокупность закономерно повторяющихся во времени гидрологических характеристик объекта формирует его гидрологический режим, а совокупность изменений гидрохимических характеристик – соответственно, гидрохимический режим.

Количество воды на Земле не является неизменной величиной. Полагают, что в настоящее время из недр Земли поступает около (но не более) $0,5 - 1 \text{ км}^3$ воды в год; с метеоритами и космической пылью попадает в виде льда около $0,5 \text{ км}^3$ в год и примерно столько же рассеивается в космическое пространство. Кроме того, происходит периодическое перераспределение воды в пределах гидросферы: считается, что в настоящую геологическую эпоху объем воды в пределах суши уменьшается, а в пределах Мирового океана – возрастает [3].

Для любого водного объекта может быть написано уравнение водного баланса, в общем случае имеющее вид

$$x + y_1 + w_1 - y_2 - w_2 - z = \pm \Delta u,$$

где x – поступление воды с атмосферными осадками, y_1 и y_2 – соответственно приток и отток воды с поверхностными водами, w_1 и w_2 – соответственно приток и отток воды с подземными водами, z – убыль воды вследствие испарения, $\pm \Delta u$ – изменение количества воды в пределах водного объекта, могущее быть как положительным, так и отрицательным. Баланс может быть выражен в единицах массы, объёма или высоты слоя воды.

Вопросы для самоконтроля

1. *Что такое «гидросфера»?*
2. *Как можно классифицировать водные объекты?*
3. *Какие гидрологические характеристики можно использовать для описания водного объекта?*
4. *Что такое уравнение водного баланса?*

4. ВОДА И ЕЁ СВОЙСТВА

Вода является одним из важнейших компонентов современной жизни нашей планеты в целом и человеческого сообщества в частности. Однако, несмотря на широкую распространённость и огромное практическое значение этого вещества, оно было очень мало изучено вплоть до последней трети XVIII века и до сих пор таит немало загадок. В течение долгого времени воду считали простым веществом, и только в 1783 г. А. Лавуазье установил, что она является соединением кислорода и водорода.

Согласно современным представлениям, молекула воды состоит из одного атома кислорода и двух атомов водорода. Положение атомов в молекуле отвечает равнобедренному треугольнику с длиной ковалентной связи О-Н 0,095718 нм и углом 104,523° между ними (рис. 3). Атомы водорода отдают свои электроны, достраивая второй электронный уровень

атома кислорода; в получившейся молекуле электронная плотность смещена от атомов Н к более электроотрицательному атому О, что превращает молекулу в диполь.

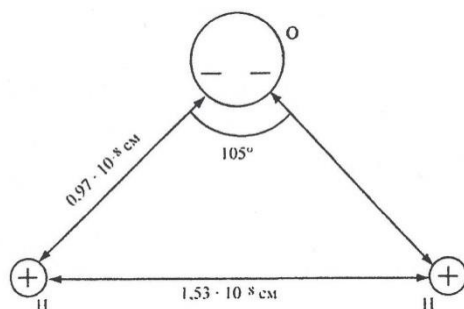


Рис. 3. Строение молекулы воды [4].

Полярное строение молекулы обуславливает высокую диэлектрическую проницаемость и ионизирующую способность воды, делая её хорошим растворителем.

Смещение электронной плотности освобождает орбиталь протона, делая его возможным акцептором неподелённой электронной пары кислорода соседней молекулы; как следствие, отдельные молекулы воды оказываются соединены между собой водородными связями (рис. 4). При повышении температуры водородные связи разрушаются и в газообразном состоянии (паре) вода уже существует в виде индивидуальных молекул.

Энергия водородных связей составляет примерно 4-5 ккал на моль, что на порядок меньше, чем энергия внутримолекулярных связей, составляющая более 10 ккал на моль, но больше, чем энергия ван-дер-ваальсовских взаимодействий. Для разрыва водородных связей требуются достаточно большие энергетические затраты, поэтому изменение температуры воды или её агрегатного состояния сопровождается выделением или поглощением большого количества тепла: с этим фактом связано огромное стабилизирующее влияние гидросферы на климат Земли. В гипотетическом случае отсутствия водородных связей вода имела бы меньшие температуры плавления и кипения, чем сероводород и другие гидриды элементов VI

группы периодической таблицы Д. И. Менделеева, и находилась бы на поверхности Земли почти исключительно в газообразном виде (рис. 5).

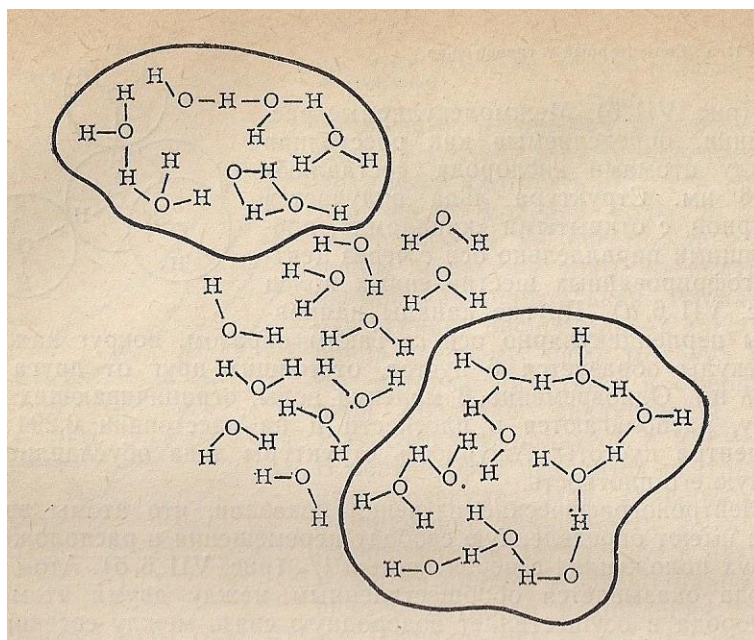


Рис. 4. Двухструктурная модель жидкой воды по Фрэнку и Вину [5].

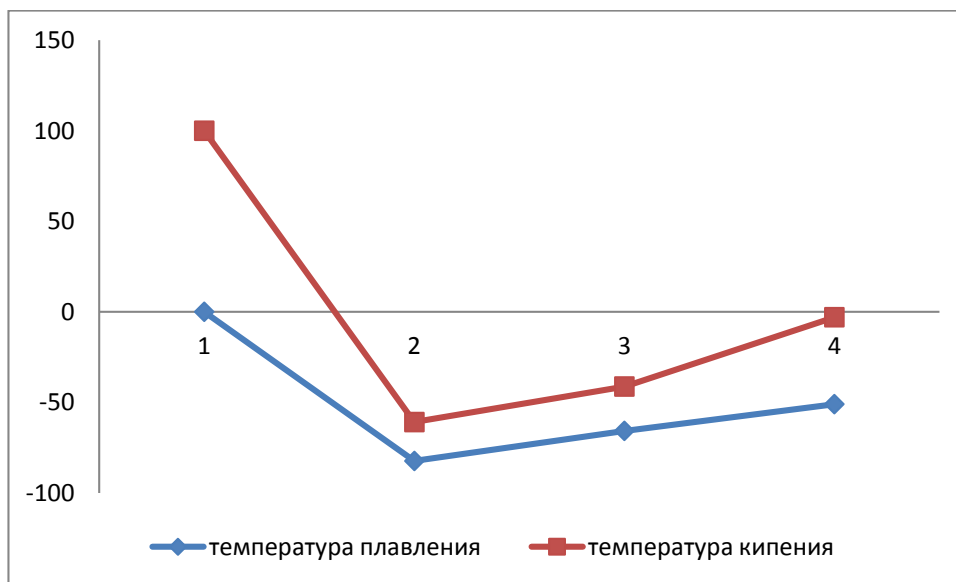


Рис. 5. Температуры кипения и плавления гидридов элементов IV группы: 1- H_2O : 2 – H_2S : 3- H_2Se : 4- H_2Te .

Для любого химического вещества можно составить диаграмму состояния в зависимости от давления и температуры. Из соответствующей

диаграммы для H_2O видно, что вода способна образовывать несколько модификаций твёрдой фазы: льды I – VIII. Семь из них существуют только при очень большом давлении (более 10^8 Па); при естественном атмосферном давлении на поверхности Земли существует только лёд I. Он представляет собой молекулярный кристалл, в котором каждую молекулу можно рассматривать как центр тетраэдра, в вершинах которого находятся ещё четыре молекулы H_2O , повернутые друг относительно друга разноимёнными полюсами. В результате формируется ажурная структура, обеспечивающая наиболее удачную, с точки зрения водородных связей, ориентацию молекул воды в пространстве. «Ажурность» структуры льда обуславливает его малую плотность. Более плотная структура требует искажения валентных углов и поэтому становится выгодной только при повышенном (более тысячи атмосфер) давлении (рис. 6). «Резервы уплотнения» отдельных молекул H_2O высоки: плотность льда VII в 1,5 раза больше плотности льда I.

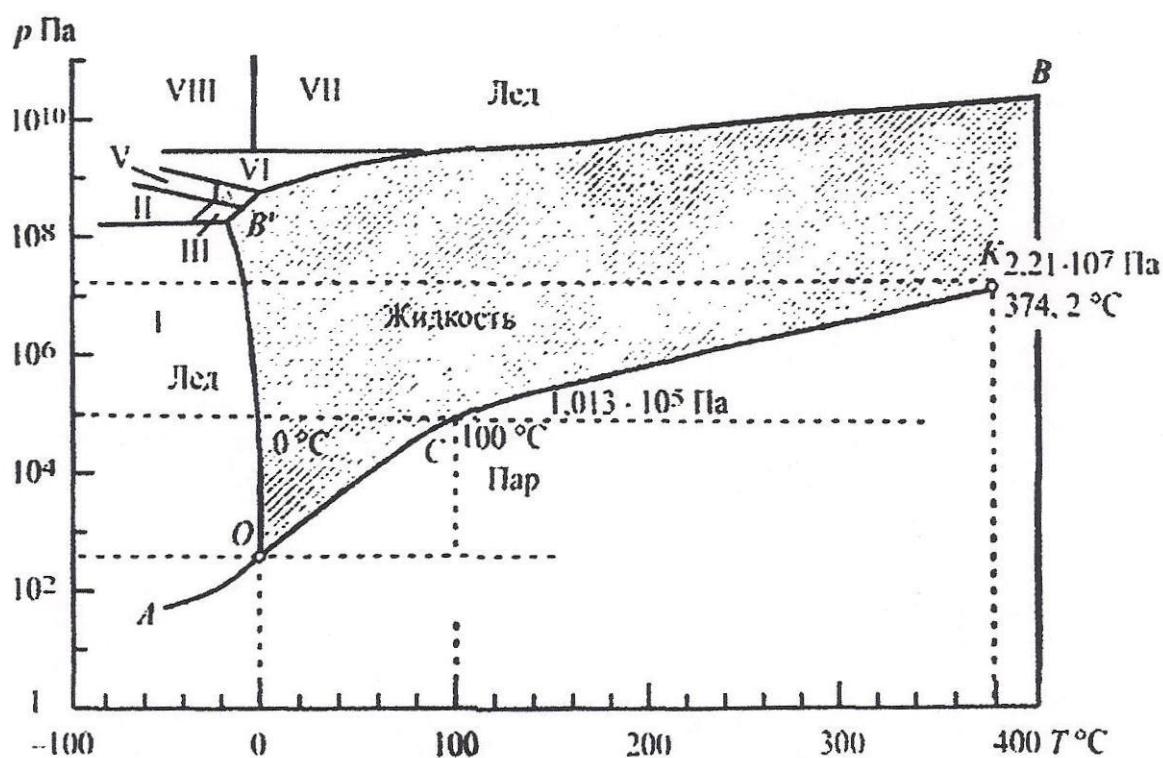


Рис. 6. Диаграмма состояния воды [4].

При плавлении (таянии) льда I получается жидкая вода, в которой сохраняются остатки тетраэдрической структуры, но появляются и «свободные» молекулы, хаотично заполняющие пустоты между льдоподобными кластерами (рис. 4); как следствие, плотность системы повышается. Так объясняется ещё одна аномальная особенность воды: меньшая плотность твёрдой фазы по сравнению с жидкой. Графически она выражается на диаграмме состояния наклоном линии ОВ' влево – при повышении давления более плотная жидкая структура становится энергетически более выгодной. Кроме воды, такая особенность характерна для галлия и сурьмы. У большинства же веществ твёрдая форма имеет большую плотность, чем жидкая, и линия перехода на диаграмме наклонена вправо.

Строго говоря, плотность H_2O при увеличении температуры меняется экстремально: увеличивается, достигает максимума при 4°C и затем начинает уменьшаться. Значение данной аномалии трудно переоценить: корка льда I, покрывая сверху слой более тяжёлой жидкой воды, защищает последнюю от полного замерзания и сохраняет жизнь её обитателям (гидробионтам).

При температуре и давлении, соответствующим области, расположенной далее точки К диаграммы (рис. 6), вода представляет собой сверхкритический флюид – особое состояние вещества.

При атмосферном давлении ($1,01 \cdot 10^5$ Па) переход воды из твёрдого состояния в жидкое и наоборот происходит при $t=0^\circ\text{C}$ (273,15 K), а переход из жидкого в газообразное и наоборот – при $t=100^\circ\text{C}$ (373,15 K); эти две характеристические точки явились основой для температурной шкалы Цельсия. Однако при изменении давления величины температуры кипения и плавления меняются. Отсюда проистекает ряд интересных следствий:

- ❖ Вблизи дна океанских впадин, где к атмосферному давлению добавляется давление столба жидкости, вода должна была бы замерзать при t около -12°C . Но в действительности вода там не замерзает.

- ❖ При подъёме в горы давление уменьшается, и температура кипения воды уменьшается тоже.
- ❖ Лёд в нижней части ледника испытывает давление воздуха, характерное для данной высоты над уровнем моря, и давление вышележащих слоёв льда и фирна (уплотнённого снега). Температура его плавления уменьшается, и лёд может плавиться при небольшой отрицательной температуре (до -5°C). Следовательно, под ледником образуется водная прослойка, влияющая на его движение.

Вода способна к диссоциации по уравнению:



или, в условной записи



Активность каждого иона может быть определена по уравнению

$$a_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{H}^+} \cdot [\text{H}^+] \text{ и } a_{\text{OH}^-} = \gamma_{\text{OH}^-} \cdot [\text{OH}^-],$$

где a_{H^+} и a_{OH^-} - активности, γ_{H^+} и γ_{OH^-} - коэффициенты активности, а $[\text{H}^+]$ и $[\text{OH}^-]$ – концентрации ионов H^+ и OH^- соответственно.

Степень диссоциации воды невелика: недиссоциированных молекул примерно в 10^9 раз больше, чем диссоциированных. Ионное произведение воды

$$K_w = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-}$$

приблизительно равно 10^{-14} (табл. 4).

Отрицательный логарифм активности ионов H^+ называется «водородным показателем» и широко используется для оценки состояния воды:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}.$$

Используется также аналогичная величина

$$\text{pOH} = -\lg a_{\text{OH}^-}.$$

При проведении практических расчётов коэффициентами активности ионов часто пренебрегают, полагая $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$ и $\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]$.

Степень диссоциации, ионное произведение воды и pH воды зависят от температуры: при нагревании первый и второй показатели увеличиваются, а третий, соответственно, уменьшается (табл. 4).

Таблица 4.

Ионное произведение воды при различной температуре [6].

$t, ^\circ\text{C}$	$K_w \cdot 10^{14}$	$t, ^\circ\text{C}$	$K_w \cdot 10^{14}$	$t, ^\circ\text{C}$	$K_w \cdot 10^{14}$
0	0,1139	22	0,802	40	2,919
5	0,1846	23	0,868	45	4,018
10	0,2920	24	0,948	50	5,474
15	0,4505	25	1,008	55	7,297
18	0,5702	30	1,469	60	9,614
20	0,6809	35	2,089	100	59,0

Вопросы для самоконтроля

1. Что представляет из себя вода с точки зрения химии?
2. Что такое водородная связь?
3. Какие аномальные свойства характерны для воды?
4. Какое влияние водородная связь оказывает на свойства воды?
5. Как влияют температура и давление на агрегатное состояние воды?
6. Что такое «pH» и «pOH»?

5. ПРИМЕСИ ПРИРОДНЫХ ВОД

Вода является хорошим растворителем и достаточно активно вступает в химические реакции. В реальных условиях Земли она постоянно контактирует и взаимодействует с атмосферой, литосферой и биотой; как следствие, химически чистой воды в естественных условиях не существует. Любая природная вода содержит примеси.

Согласно классификации Л. А. Кульского, все природные и сточные воды в зависимости от фазово-дисперсного состояния примесей могут быть разделены на:

1. Суспензии (взвеси) и эмульсии. Типичные размеры: $10^{-3} - 10^{-7}$ м.
2. Коллоидные растворы и растворы высокомолекулярных соединений. Типичные размеры: $10^{-7} - 10^{-8}$ м.
3. Молекулярные растворы. Типичные размеры: $10^{-8} - 10^{-9}$ м.
4. Растворы электролитов. Типичные размеры: $10^{-9} - 10^{-10}$ м.

По химическому составу и агрегатному состоянию выделяет следующие основные типы примесей:

1. Взвешенные вещества.
2. Растворённые органические вещества.
3. Растворённые минеральные вещества (ионный состав воды).
4. Растворённые газы.

Обе эти классификации в известной степени условны, так как примеси могут менять свои размеры и переходить из одного агрегатного состояния в другое.

5.1. Взвешенные вещества

Это частицы не растворимых в воде соединений, формирующих гетерогенную систему типа «суспензия». К числу взвешенных веществ природного происхождения относятся песок, глинистые частицы, ил; к числу взвешенных веществ антропогенного происхождения – волокна целлюлозы или древесной массы, частицы краски (табл. 5). По химической природе взвешенные вещества бывают неорганические (песок, глинистые минералы) и органические (ил, волокна целлюлозы, живые и мёртвые гидробионты).

Неорганические взвешенные вещества попадают в воду главным образом в результате процессов эрозии и выветривания. Эти процессы приводят к разрушению горных пород, почв и грунтов под действием

движущейся воды, льдов, ветра, физических и химических воздействий и т. д. Органические взвешенные вещества – это в основном гидробионты, прежде всего планктон, и продукты их отмирания.

Взвешенные вещества, в отличие от коллоидных и растворённых, задерживаются на бумажном фильтре; это обстоятельство позволяет определять их количественно.

Присутствие взвешенных веществ в воде влияет на такие её характеристики, как прозрачность и мутность.

Взвешенные вещества могут иметь плотность большую (чаще) или меньшую, чем вода; в первом случае они способны осаждаться, во втором – всплывать. При осаждении взвешенных примесей образуются осадки, которые могут затем трансформироваться в осадочные горные породы (органогенный известняк, торф и т. д.).

Концентрация взвешенных веществ в природных водах может колебаться в широких пределах: от 50 мг/л до 1 г/л. В общем случае концентрация взвешенных веществ тем больше, чем интенсивнее движется вода в водном объекте и чем большую геологическую работу она производит.

Таблица 5.

Взвешенные вещества природных вод [7].

Взвесь	Размер частицы, мм (ориентировочно)	Гидравлическая крупность (скорость осаждения), мм/с
Песок:		
крупный	1,0	100
средний	0,5	53
мелкий	0,1	6,9
Ил	0,01 – 0,05	0,07 – 0,017
Глина	0,0027	0,005

5.2. Растворённые органические вещества

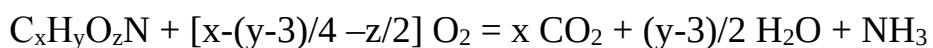
Все органические вещества, находящиеся в воде, можно условно разделить на две группы:

1. Вещества, привнесённые извне;
2. Вещества, образовавшиеся в водоёме.

Органические вещества попадают в воду при омывании ею поверхности суши и прохождении через грунты, в значительно меньшей степени – путём абсорбции из воздуха. При их химической и биохимической трансформации, а также в результате деятельности организмов-автотрофов возникают органические вещества второй группы.

Органические вещества содержат углерод, кислород, водород, азот и в меньшем количестве серу, фосфор, натрий, калий и другие элементы; их можно обобщённо описать формулой $C_xH_yO_zN$ или $C_xH_yO_z$.

Одним из вариантов трансформации органических веществ является их окисление:



Следует иметь в виду, что окисление может быть неполным; что окислителем может быть не только кислород; что может протекать окисление азота до нитритов и нитратов. Однако всё это не отменяет важное следствие данной реакции: количество органических веществ в воде и количество кислорода есть величины взаимосвязанные.

Эта взаимосвязь используется для определения суммарного содержания органических веществ в воде: при протекании их окисления количество окислителя пропорционально уменьшается. Соответственно, можно рассчитать величины химического потребления кислорода (ХПК), перманганатную окисляемость (ПО), биохимическое потребление кислорода (БПК); все эти показатели характеризуют содержание органических веществ в воде.

Процесс биохимического окисления с участием аэробных организмов, лежащий в основе метода определения БПК, развивается постепенно, асимптотически приближаясь к значению, которое называется «БПК полное» (рис. 7). Поэтому следует указывать время определения БПК; стандартными являются периоды 5 и 20 суток.

Следует учитывать, что результаты определения БПК могут искажаться из-за протекания процесса нитрификации, в ходе которого аммиак и ионы аммония превращаются сначала в нитриты, а затем в нитраты.

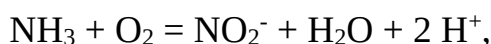


Рис. 7. Изменение потребления кислорода во времени [8].

Разные органические вещества в разной степени подвержены действию окислителей, и сила разных окислителей различна, поэтому величины БПК, ХПК и ПО в общем случае тоже различны. Как правило, $\text{БПК} < \text{ПО} < \text{ХПК}$; если вода содержит только легкоокисляемые органические соединения, то эти величины могут быть равны между собой. Количественно способность к биодеструкции можно оценить с помощью биохимического показателя сапробности (БПС):

$$\text{БПС} = 100 \cdot \text{БПК}_5 / \text{ПО}, \%$$

$$\text{или } \text{БПС} = 100 \cdot \text{БПК} / \text{ХПК}, \%$$

Типичными представителями органических веществ, привносимых в водоёмы извне в результате естественных природных процессов, являются гуминовые и фульвокислоты. Гуминовые кислоты – это сложная смесь химических соединений с молекулярной массой от 300 до 10 000, содержащих фенольные, гидроксильные и карбоксильные группы, ацетогруппы и т. д (рис. 8). Фульвокислоты – специфические органические высокомолекулярные кислоты (рис. 9). Эти соединения переходят в воду при контакте её с почвами, причем гуминовые кислоты более характерны для чернозёмных почв, а фульвокислоты – для подзолистых. Присутствие этих веществ способствуют понижению рН воды и может придавать ей желтоватую окраску.

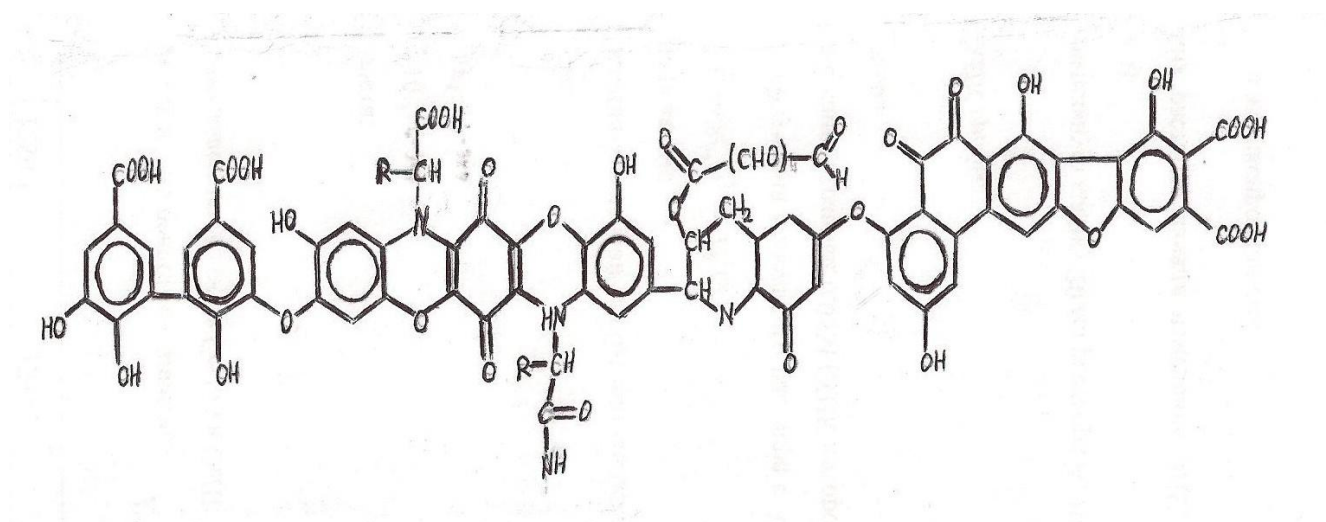


Рис. 8. Строение гуминовой кислоты по Стивенсону [9]

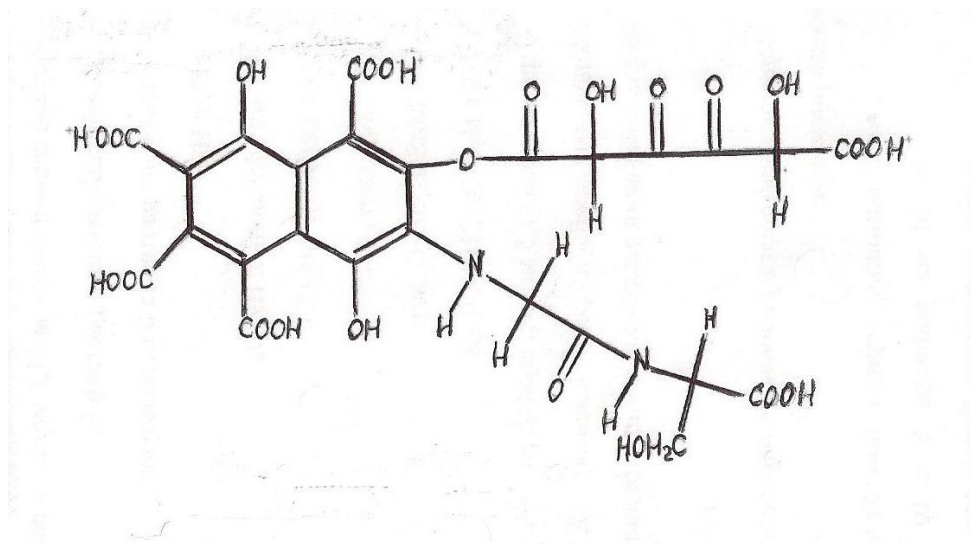


Рис. 9. Структура фульвокислоты по Шнитцеру [9]

Органические вещества в воде необходимы для нормального функционирования организмов-гетеротрофов, умеренное повышение их концентрации способствует развитию и разнообразию водной биоты. Вода, полностью лишённая органических веществ – это «мёртвая» среда, в которой из-за отсутствия пищи не могут существовать живые организмы. Однако их чрезмерное количество приводит к интенсификации потребления O_2 , его недостатку и развитию анаэробных зон; организмы, чувствительные к концентрации кислорода, начинают погибать, а водоём – деградировать (табл. 6).

Биогеохимическую специфику водоёма характеризует его сапробность – пригодность для поддержания жизни гидробионтов [8].

Таблица.6.

Краткая характеристика различных вод [7].

Критерий	Классификация вод по степени загрязнённости (сапробности)			
	олиго- сапробные	α- мезосапробные	β- мезосапробные	полисапробные
Содержание O ₂ , мг/дм ³	8	6	2	<2
БПК ₅ мг O ₂ / дм ³	1	2-6	7-13	>13
Количество планктона	малое	большое	среднее	малое
Количество рыбы	малое	большое	среднее	отсутствует
Видовой состав	аэробные бактерии	аэробные бактерии	анаэробные бактерии	анаэробные бактерии
	водоросли	водоросли	сине-зелёные водоросли	сине-зелёные водоросли
	коловратки	креветки	простейшие	простейшие
	планарии	улитки	пиявки	реснитчатые инфузории, грибы
	лосось	разнообразные виды рыб	малое количество видов рыб	отсутствие рыб

5.3. Растворённые минеральные вещества (ионный состав воды)

Любая природная вода содержит соли, кислоты или щелочи, т. е. представляет собой раствор электролитов. Суммарная концентрация всех содержащихся в воде электролитов называется «солесодержанием», или «минерализацией». Минерализация (М) может выражаться в мг/л (г/дм^3), г/м^3 , экв/ дм^3 или других единицах. С понятием «солесодержание» тесно связано понятие «солёность». Солёность (S) – это суммарное содержание всех растворённых в воде минеральных веществ, выраженное в промилле (‰ ; г примесей в 1 кг воды) [2, 3].

В зависимости от минерализации выделяют четыре типа вод:

1. Пресные (содержание солей $< 1 \text{ г/дм}^3$);
2. Солоноватые (содержание солей $1 - 10 \text{ г дм}^3$);
3. Солёные (содержание солей $10 - 50 \text{ г/дм}^3$);
4. Рассолы (содержание солей $> 50 \text{ г/дм}^3$).

Иногда выделяют отдельную группу ультрапресных вод с солесодержанием меньше $0,1 \text{ г/дм}^3$.

Минерализация природных вод теснейшим образом связана с условиями их существования, в том числе с климатом местности; как правило, при переходе от более прохладных и влажных регионов к более тёплым и засушливым солесодержание увеличивается.

Наиболее значительными ионными компонентами природных вод являются Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , менее распространены Fe^{3+} и Fe^{2+} , Br^- , I^- , HSiO_3^- , F^- , Pb^{2+} и другие. По мере увеличения солёности соотношение содержания анионов и катионов меняется, как правило, в определённой закономерности (рис. 10).

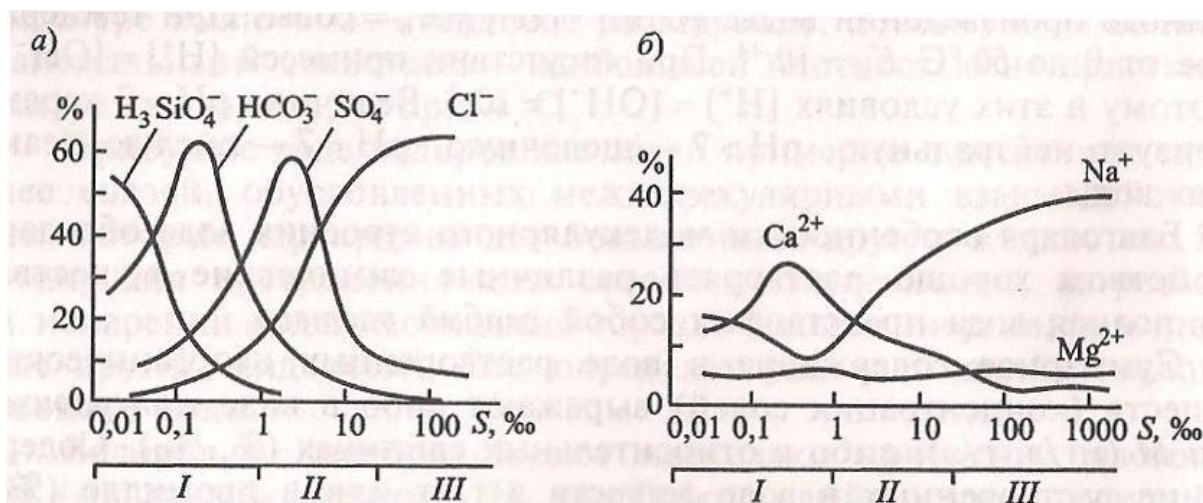


Рис. 10. Зависимость содержания главных анионов (а) и катионов (б) в солевом составе, в %: I – пресные воды, II - солоноватые, III - солёные [3].

Согласно классификации, предложенной О. А. Алёкиным, воды можно разделить на три класса в зависимости от типа преобладающего аниона: гидрокарбонатные, сульфатные, хлоридные (к последним относятся воды Мирового океана). Каждый класс делится на группы в зависимости от преобладающего катиона: кальциевые, магниевые и натриевые. При определении классов и типов вод используют эквивалентные концентрации.

Ионы многих металлов в воде могут вступать в реакции гидролиза с образованием малорастворимых оксидов, гидроксидов и солей; при этом нерастворимые соединения выделяются в виде мелких взвешенных частиц. С другой стороны, эти же ионы часто могут образовывать комплексы с органическими или неорганическими лигандами; подобное характерно, например, для ионов железа и ртути.

Важной характеристикой воды является её жесткость. Под жёсткостью понимают суммарную концентрацию Ca^{2+} и Mg^{2+} , выражённую в экв/л (или градусах жесткости). Жёсткость бывает карбонатная, или временная, вызванная присутствием гидрокарбонатов кальция и магния, и постоянная, обусловленная солями Ca^{2+} и Mg^{2+} и анионов сильных кислот. Повышенная жёсткость воды чревата возможностью образования малорастворимых

соединений кальция и магния (карбонатов CaCO_3 и MgCO_3 , силикатов, сульфатов, основных солей).

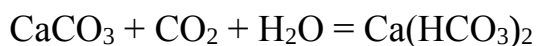
Например,



Эта реакция может протекать при нагревании, и благодаря ей гидрокарбонатная жёсткость получила название временной.

В естественных условиях подобные процессы приводят к образованию ряда осадочных пород, в трубопроводах и промышленном оборудовании – к образованию накипи, ухудшающей теплообмен и забивающей просветы труб.

Возможно также протекание обратной реакции:



Так происходит растворение кальцийсодержащих горных пород и техногенных материалов – например, бетона.

Смещение равновесия в системе зависит от соотношения величин жёсткости, pH и содержания различных форм углерода (см. раздел 5.4.).

Несмотря на наличие определённых общих закономерностей, ионный состав воды в каждом водном объекте отличается определённым своеобразием (см. раздел 9.1., табл. 9).

5.4. Растворённые газы

Газы могут поступать в воды водных объектов из атмосферы, из литосферы или образовываться в самих водоёмах в результате химических и биохимических процессов. Из атмосферы поглощаются (абсорбируются) N_2 , O_2 , CO_2 , Ar, а также такие загрязняющие газообразные вещества как SO_2 , NO_x , NH_3 и др. Растворимость этих газов в воде зависит в основном от трёх факторов: парциального давления газа, температуры и солёности вод.

Зависимость концентрации растворённого газа в воде C_i от давления описывается уравнениями Генри и Генри-Дальтона:

$$C_i = k \cdot P_i,$$

$$P_i = x_i \cdot P,$$

где k – константа Генри, x_i – содержание газа в смеси (воздухе), P_i – парциальное давление газа, P – давление смеси газов (воздуха) над жидкостью (водой).

Константа Генри неодинакова для различных газов, поэтому соотношение количеств растворённых в воде газов отличается от соотношения их количеств в атмосфере; например, CO_2 растворяются лучше, чем O_2 , а O_2 – лучше, чем N_2 .

Растворимость газов в воде обратно пропорциональна температуре и солесодержанию воды.

Таблица 7.

Растворимость кислорода и углекислого газа в воде, мг/дм³ [7].

t, °C	O ₂ (P _i =0,21 атм.)		CO ₂ (P _i =0,0003 атм.)	
	k _i	C _i	k _i	C _i
0	69,5	14,6	3350	1,00
10	53,7	11,3	2310	0,69
25	39,3	8,3	1450	0,43
50	26,6	5,6	760	0,23
100	0,0	0,0	0,0	0,0

Следует иметь в виду, что некоторые газы могут не только физически абсорбироваться водой, но и вступать с ней в химическое взаимодействие:



Смещение равновесия в данной системе уравнений сильнейшим образом связано с рН и ионным составом воды, причём эта связь обоюдная: и углекислотное равновесие влияет на рН и солевой состав, и рН и солевой состав влияют на распределение форм углерода в воде (называемое также «углекислотным равновесием»; рис. 11).

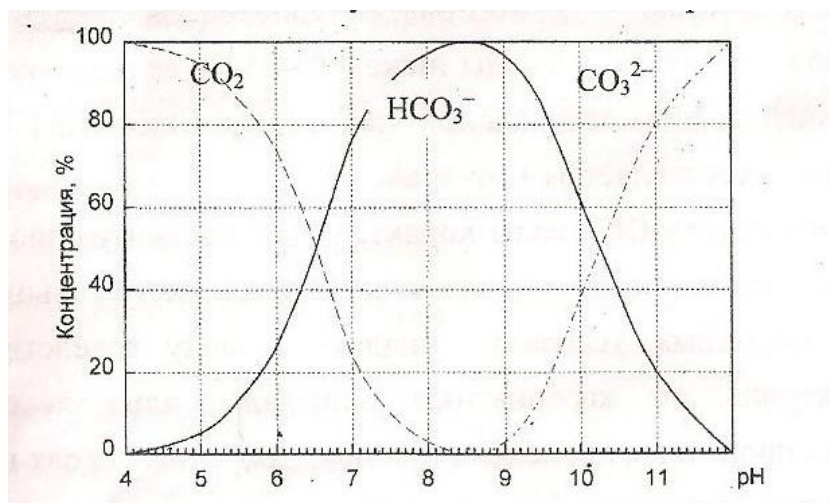
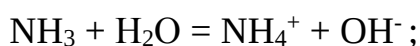
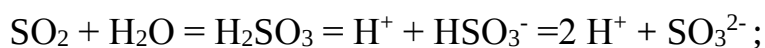
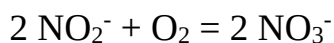


Рис. 11. Соотношение количеств CO_2 , HCO_3^- и CO_3^{2-} при различных значениях pH воды [10].

Аналогичные системы уравнений можно представить для некоторых газообразных загрязняющих веществ антропогенного происхождения.



причем нитриты обычно довольно быстро окисляются до нитратов



Оксиды азота появляются в атмосфере не только вследствие загрязнения, но и из-за естественных причин: при грозовом разряде происходит взаимодействие N_2 и O_2 .

Из глубин Земли в верхние её слои, в том числе и в гидросферу, поднимаются лёгкие элементы и соединения, такие как CH_4 , H_2S , радон. Повышенные концентрации метана в воде часто указывают на близость месторождений нефти и природного газа.

В результате процесса фотосинтеза в воде образуется кислород. Для осуществления этого процесса необходим солнечный свет, поэтому концентрация кислорода в воде меняется в течение суток: в тёмное время она обычно меньше, чем в светлое. Амплитуда колебаний зависит от

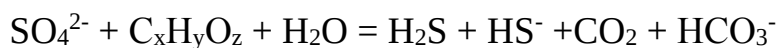
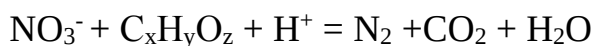
соотношения количеств O_2 , поступающего в результате абсорбции и образующегося при фотосинтезе. При высокой интенсивности последнего процесса могут формироваться участки с очень высоким содержанием O_2 ; когда оно становится больше, чем должно быть при данных давлении, температуре и солёности, начинается процесс перехода кислорода из воды в воздух.

Концентрация кислорода в воде играет огромную роль в жизни гидробионтов, в том числе рыб и животных. Для нормального существования большинства видов рыб она должна быть не менее 4 мг/дм^3 , а виды, чувствительные к O_2 , требуют не менее 6 мг/дм^3 . Из рыб российских рек наименее требователен к кислороду карась: он может существовать даже при $1 \text{ мг } O_2/\text{дм}^3$. В то же время аномально высокие локальные концентрации O_2 могут привести к так называемому «кислородному отравлению».

При недостатке кислорода или его отсутствии начинают протекать анаэробные биохимические процессы: кислотное брожение, метановое брожение, денитрификация, сульфатредукция и т. д. Эти процессы могут сопровождаться выделением таких газов, как N_2 , H_2 , CH_4 , H_2S .

Суть кислотного брожения состоит в том, что анаэробные бактерии разлагают высокомолекулярные органические вещества до H_2 и низкомолекулярных органических соединений, преимущественно карбоновых кислот и спиртов. На стадии метанового брожения низкомолекулярные органические соединения превращаются в так называемый «биогаз», основным компонентом которого (70-80 %) является метан.

Некоторые бактерии могут использовать в качестве источника кислорода нитриты и нитраты или сульфаты. Протекающие реакции носят название «денитрификация» и «сульфатредукция».



H_2S в присутствии кислорода легко окисляется, поэтому его стабильное существование возможно лишь в анаэробных условиях. Такие условия существуют, например, в Чёрном море на глубине более 200 м (см. раздел 9.7.)

Примеси разных групп могут переходить друг в друга: например, различные ионы могут взаимодействовать между собой с образованием малорастворимых соединений, выделяющихся из воды в виде взвешенных твёрдых частиц; органические вещества, вступая в химические и биохимические реакции, превращаются в газы (CO_2 , CH_4) и H_2O .

Вопросы для самоконтроля

- 1. Какие принято выделять группы примесей природных вод?*
- 2. Что такое «взвешенные вещества»?*
- 3. Какие органические вещества могут присутствовать в природных водах?*
- 4. Что такое «БПК» и «ХПК»?*
- 5. Что такое «минерализация»?*
- 6. Какие ионы могут присутствовать в природных водах?*
- 7. Какие классы и группы природных вод можно выделить в зависимости от преобладающих ионов?*
- 8. Чем отличаются друг от друга «постоянная» и «временная» жёсткость?*
- 9. Какие газы могут присутствовать в природных водах?*
- 10. Какие существуют пути поступления газов в природные воды?*
- 11. Какие основные факторы влияют на концентрацию газов в воде?*

6. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД

Природные и сточные воды представляют собой сложные системы, содержащие различные гомо- и гетерогенные примеси, и отличаются по своим характеристикам от чистой воды. Поскольку это часто связано с

наличием и концентрацией примесей определённого типа, они могут использоваться для качественного или количественного определения этих примесей.

Например, присутствие примесей влияет на плотность воды. Это влияние наиболее изучено для растворённых солей и описывается так называемым «уравнением состояния морской воды»:

$$\rho = \rho_0 * (1 + \alpha * t + \beta * S),$$

где ρ и ρ_0 – плотности данной природной воды и чистой воды, t – температура, S – солёность, α – коэффициент, отражающий влияние температурного расширения и имеющий знак «-», β – коэффициент, отражающий влияние солёности и имеющий знак «+».

Растворение в воде минеральных веществ не только увеличивает её плотность, но и понижает температуру максимальной плотности [3].

$$t_{\text{макс.пл.}} = 4 - 0,125 * S.$$

Влияние взвешенных веществ на плотность воды изучено слабо, и им обычно пренебрегают, хотя оно может быть весьма значительным. Например, высокомутные воды реки Хуанхэ имеют плотность большую, чем у морских вод Желтого моря, в которое она впадает [3].

При понижении температуры кристаллизация в растворе происходит не совсем так, как в чистом растворителе. Присутствие солей или взвешенных частиц понижает давление пара над раствором, и кристаллизация вещества начинается при меньшей температуре; в твёрдое состояние переходит в основном растворитель, концентрация растворённого вещества в оставшейся жидкой фазе повышается, температура кристаллизации понижается дальше; в результате замерзание происходит в некотором интервале температур [5]. Постепенно начинается механический захват примесей и/или более концентрированных, по сравнению с исходным состоянием, растворов. Благодаря этим особенностям морской лёд представляет из себя систему из твёрдого H_2O с распределёнными в нём полостями, заполненными

концентрированным раствором морских солей и отличается от пресноводного по внешнему виду и свойствам. При таянии морского льда получается вода с солёностью приблизительно 10 % от исходной [3].

Этот эффект находит практическое применение при очистке воды методом вымораживания.

Напротив, температура кипения раствора с увеличением содержания солей увеличивается [5].

Если состав примесей известен, понижение температуры замерзания (криоскопический эффект) и повышение температуры кипения (эббулиоскопический эффект) можно использовать для определения концентрации, активности и других показателей растворённых веществ; но природные воды обычно содержат смесь частиц различных типов, и подобные исследования могут иметь только качественное значение.

Взвешенные, коллоидные и высокомолекулярные вещества рассеивают свет, придавая воде мутность. Интенсивность рассеивания зависит от концентрации, размеров и формы частиц, поэтому её измерение может дать точные результаты только в случае присутствия однотипных примесей; при большом же разбросе частиц по размерам и форме оно позволяет оценить концентрацию примесей только более или менее приблизительно. Тем не менее, измерение интенсивности света, рассеянного или прошедшего через слой воды, соответственно нефелометрия и турбодиметрия, широко используются на практике (особенно первая из них), а мутность является одной из основных характеристик природных и сточных вод.

Кроме мутности, для оценки качества природных и сточных вод может использоваться прозрачность. Существует несколько методик определения прозрачности: все они основаны на определении предельной высоты столба воды, через который просматривается шрифт текста либо рисунок.

Некоторые примеси органического и неорганического характера, например, гуминовые и фульвокислоты, а также соединения железа,

способны придавать воде окраску. Так появляется основание для определения ещё одного показателя воды – цветности.

С концентрацией и составом растворённых минеральных веществ тесно связана величина электропроводности воды.

Под электропроводностью понимают величину, обратную сопротивлению. Вода и водные растворы электролитов относятся, согласно классификации Фарадея, к проводникам второго рода [5]. Для проводников второго рода плотность тока может быть описана уравнением

$$j = I / s = F * \sum \{Z_i\} * C_i * U_i * \text{grad } \phi,$$

где I – сила тока, s - площадь сечения, F - постоянная Фарадея, $\text{grad } \phi$ - градиент потенциала, $\{Z_i\}$ - заряд i -ого иона по модулю, C_i - концентрация i -ого иона, U_i - его подвижность.

Отсюда удельная электропроводность определяется как

$$\chi = 1/r = j / \text{grad } \phi = F * \sum \{Z_i\} * C_i * U_i,$$

где r – удельное сопротивление.

Чистая вода – малодиссоциированное вещество и, как следствие, плохой проводник электричества. Однако присутствие в ней электролитов увеличивает количество ионов – переносчиков тока. У различных солей, кислот и щелочей степень диссоциации различна, различно также количество и заряд образующихся при этом ионов, подвижности ионов также неодинаковы; поэтому, как и в случае с нефелометрическими и криоскопическими методами, существует некоторая неточность в определении концентрации примесей. Тем не менее, измерение электропроводности даёт достаточно адекватное представление об общем солесодержании и качестве воды.

❖ Электропроводность высокочистой деминерализованной воды, не контактирующей с воздухом, имеет значение около $10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, однако если привести эту воду в контакт с воздухом, χ возрастает на порядок (приблизительно до $10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). «Виновники» - ионы H^+ и HCO_3^- , образующиеся при диссоциации угольной кислоты (см. раздел 5.4.).

- ❖ Качество дистиллированной воды оценивают по величине электропроводности, которая должна быть не больше $4 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Для различных типов природных вод характерны определённые интервалы значений рН. Наиболее кислыми являются обычно рудничные или шахтные воды, которые образуются при внедрении дождевых, подземных или иных вод в отработанные шахты. В этих водах часто содержатся соли тяжёлых и цветных металлов, растворы которых имеют кислую реакцию; рН обычно находится на уровне 3 – 4,5. Присутствие органических кислот и солей железа придаёт болотным водам не только желтоватый цвет, но и рН 4,5 – 6. Подземные воды бывают весьма разнообразны по составу и концентрации примесей; величина рН для них может быть от 5,5 до 7,25. Воды рек и пресноводных озёр имеют водородный показатель, близкий к нейтральному: 6,5 – 8,5. Этот же интервал установлен для сточных вод, допустимых к отведению в поверхностные водные объекты. Несколько большие значения рН характерны для морских вод: 7,75 – 8,5, и для вод солёных озёр: 8,5 – 9,3.

Обитатели этих водных объектов исторически приспособились к определённому уровню рН, и колебания водородного показателя, особенно колебания резкие, наносят им огромный ущерб. Дождевая вода, проходя через атмосферу, насыщается углекислым газом и приобретает рН=5,6; однако присутствие в воздухе кислых загрязняющих веществ антропогенного происхождения приводит к дальнейшему падению рН и формированию так называемых «кислотных дождей», губительных для всего живого.

Таким образом, величина рН природной воды тесно связана с составом и концентрацией находящихся в ней электролитов. Присутствие в воде сильных и слабых кислот, а также солей сильных кислот и слабых оснований понижает рН воды и обуславливает её кислотность; присутствие в воде сильных и слабых оснований, а также солей сильных оснований и слабых кислот (прежде всего угольной) повышает рН и обеспечивает щёлочность

воды. Кислотностью называют содержание в воде веществ, вступающих в реакцию с сильными щелочами; щёлочностью - содержание веществ, вступающих в реакцию с сильными кислотами.

Вопросы для самоконтроля

1. *Как влияет присутствие растворённых солей на свойства воды?*
2. *Что такое «уравнение состояния морской воды»?*
3. *Какие примеси влияют на мутность или прозрачность воды?*
4. *Какие примеси влияют на электропроводность воды?*
5. *Какие примеси влияют на величину водородного показателя?*
6. *Какие значения pH характерны для различных типов вод?*

7. ФОРМИРОВАНИЕ СОСТАВА ПРИРОДНЫХ ВОД

Гидросфера постоянно взаимодействует с атмосферой, литосферой и биосферой. Вода на Земле находится в состоянии непрерывного круговорота, на различных этапах которого претерпевает изменения и испытывает следующие воздействия, формирующие её состав.

1. Взаимодействие с атмосферой.

При контакте с атмосферой (например, при прохождении атмосферных осадков через толщу воздуха) вода поглощает находящиеся в ней газы и взвешенные частицы (пыль).

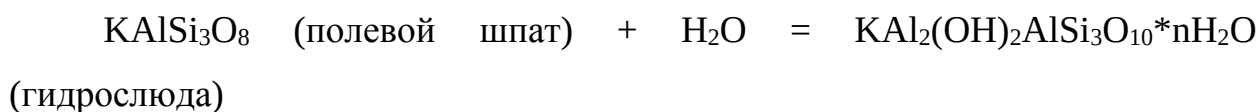
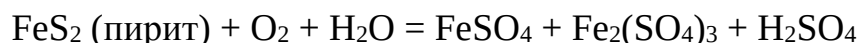
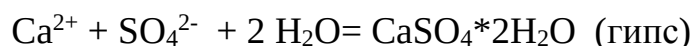
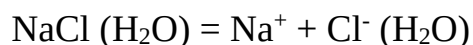
2. Взаимодействие с поверхностью.

Вода, выпавшая на поверхность суши, частично проникает в почвы и грунты, частично движется вдоль поверхности. В последнем случае она формирует плоскостной безрусловый сток и временные потоки, которые устремляются в постоянные водотоки и водоёмы. При движении поверхностные потоки воды производят геологическую работу, в том числе разрушают грунты и горные породы и переносят твёрдые частицы. В результате вода загрязняется взвешенными частицами и органическими веществами как природного, так и антропогенного происхождения.

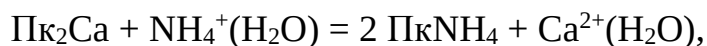
3. Прохождение воды через почвы, грунты и горные породы (инфильтрация).

В литосфере локализованы подземные воды, распределенные в почвах, грунтах и горных породах; при контакте последних с водами любого происхождения происходит целый ряд процессов:

- 3.1. Механическое удерживание взвешенных и коллоидных частиц.
- 3.2. Физическая адсорбция, т. е. переход молекулярно растворённых веществ, прежде всего органических, из воды в почвы и грунты.
- 3.3. Физическая десорбция, т. е. переход веществ из почв и грунтов в воду.
- 3.4. Химическое взаимодействие почв и грунтов с водой и её примесями, включающее процессы растворения, образования малорастворимых соединений, гидролиз, окислительно-восстановительные реакции.



- 3.5. Обмен ионов между водой и почвами и грунтами.



где Пк – почвенный поглощательный комплекс.

4. Образование льда.

При замерзании воды твёрдая фаза (лед) обедняется примесями, а оставшаяся жидкая фаза ими обогащается (см. раздел 6). При таянии льда получается вода более чистая, чем исходная.

5. Испарение.

При испарении воды в газовую фазу переходят преимущественно H_2O и легколетучие органические примеси; в оставшейся воде увеличивается содержание солей и взвешенных частиц. Как следствие, в зонах с засушливым климатом и высокой испаряемостью солёность природных вод в

среднем выше, чем в зонах с меньшей испаряемостью и большей влажностью.

6. Биохимические процессы.

В воде протекают различные биохимические процессы: фотосинтез, в результате которого уменьшается содержание CO_2 и возрастает содержание O_2 , аэробное окисление органических веществ, при которых содержание O_2 и $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}$ уменьшается, а содержание CO_2 , гидрокарбонатов и карбонатов увеличивается, нитрификация, анаэробное окисление органических веществ, сульфатредукция и другие (см. раздел 5).

Вопросы для самоконтроля

1. *Какие примеси могут поступать в воду при её контакте с атмосферой?*
2. *Какие процессы происходят при прохождении воды через почвы и горные породы?*
3. *Какие биохимические процессы влияют на состав природных вод?*

8. ЗАГРЯЗНЯЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА В ВОДАХ, ИСТОЧНИКИ ИХ ПОСТУПЛЕНИЯ, РАСПРОСТРАНЕНИЕ И ТРАНСФОРМАЦИЯ

В настоящее время антропогенные факторы оказывают значительное влияние на функционирование водных объектов и состав природных вод. Антропогенное потребление воды в среднем по планете составляет 499 м^3 на человека в год [11], причём, согласно докладу ООН, темпы роста водопотребления в два раза превышают темпы роста численности населения. Для бытового и промышленного водоснабжения используются преимущественно пресные поверхностные и подземные воды, составляющие менее одного процента от общего объёма гидросферы.

В результате процессов производства и потребления образуются сточные воды. Кроме того, вода используется в местах её локализации, что часто сопровождается её загрязнением. (Примерами такого использования воды являются эксплуатация транспортных средств, пропускание воды через

турбины гидроэлектростанций и т. д.). На загрязнение воды существенно влияет антропогенное преобразование рельефа: прокладка каналов, осушение и мелиорация, намыв искусственных островов, строительство дамб и т. д.

Принято выделять три основных типа сточных вод:

1. Бытовые. Образуются при использовании воды населением в быту. Основными загрязняющими веществами являются органические соединения, взвешенные вещества и ПАВ. Обычно имеют слабощелочную реакцию среды ($pH=7,2 - 7,8$) [12].
2. Ливневые сточные воды. Образуются при контакте дождевых, талых и поливочных вод с селитебными и промышленными территориями [13], основными загрязнителями являются взвешенные вещества и нефтепродукты.
3. Производственные сточные воды. Образуются в результате различных производственных процессов, характеризуются широким разнообразием состава и свойств.

Сточные воды могут содержать примеси, относящиеся ко всем описанным выше типам.

Взвешенные вещества содержатся в ливневых ($400 - 2000 \text{ мг/дм}^3$ [13]), бытовых (200 мг/дм^3 [14]) и многих производственных сточных водах. Например, в сточных водах нефтепромыслов и нефтебаз концентрация взвешенных веществ может колебаться от 100 до $11\,500 \text{ мг/дм}^3$, заводов машиностроительной промышленности – от 15 до 370 мг/дм^3 , заводов строительных материалов – от 300 до 1500 мг/дм^3 [14, 15]. Существенное загрязнение природных вод взвешенными веществами происходит при дноуглубительных работах, создании намывных территорий, подводной добыче полезных ископаемых и т. д. Присутствие взвешенных веществ повышает мутность воды и уменьшает её прозрачность, а значит и доступность для солнечных лучей. Между тем солнечный свет является одним из основных факторов, влияющих на жизнедеятельность водной флоры и фауны; для фотосинтетиков он является необходимым условием

существования, а для патогенных микроорганизмов губителен (особенно ультрафиолетовый компонент с λ 200 - 380 нм). Чувствительны к прозрачности воды многие виды рыб: хариус, судак, таймень.

Допустимое увеличение концентрации взвешенных примесей антропогенного происхождения в водных объектах нормируется: оно не должно превышать 0,25 мг/дм³ [12, 15].

В сточных водах пищевой и целлюлозно-бумажной промышленности, сельского хозяйства, населённых пунктов содержатся значительные количества *органических веществ* (табл. 8).

Попав в природную воду, органические вещества начинают активно разлагаться и потребляться гидробионтами; этот процесс сопровождается понижением концентрации O₂ в воде, развитием анаэробных зон, повышением сапробности водоёма (см. раздел 5.2.).

Отдельного упоминания заслуживают такие органические вещества, как *нефтепродукты* и *поверхностно-активные вещества (ПАВ)*. Компоненты нефти могут находиться в воде в молекулярно растворённом состоянии, образовывать эмульсии, плёнки на поверхности или донные отложения – это зависит от концентрации и свойств конкретных веществ. Даже в небольших количествах они токсичны для живых организмов, в том числе рыб: меняют скорость транспортировки биологически активных веществ, вызывают патологии тканей, органов и различных систем; особенно страдают репродуктивная и нервная системы [8]. Образование поверхностных плёнок из нефтепродуктов меняет альбедо (отражательную способность) воды, мешает нормальному обмену веществом и энергией между водой и воздухом, облепляет перья птиц и т. д. ПАВ способны создавать устойчивую пену на поверхности воды, что так же, как и в случае с нефтепродуктами, меняет светопоглощение и обменные процессы; кроме того, многие ПАВ токсичны для гидробионтов и способствуют повышению устойчивости суспензий, препятствуя тем самым естественному осаждению взвешенных частиц. Нефтепродукты и ПАВ устойчивы к биodeградации;

загрязнение гидросферы этими веществами является одной из важнейших экологических проблем современности.

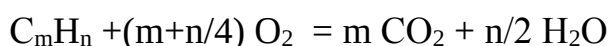
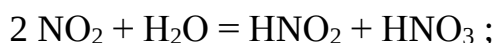
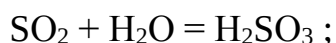
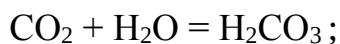
Таблица 8.

Характеристика некоторых сточных вод [14].

Сточные воды	БПК ₅ , мг О ₂ /дм ³	БПК ₂₀ , мг О ₂ /дм ³	БПК _{полн} , мг О ₂ /дм ³	ХПК, мг О/дм ³
бытовые	200		280	
нефтеперерабатывающего завода (НПЗ)			20 – 1100	50 – 2200
производства пластмасс			до 4000	150 – 90000
целлюлозно-бумажной промышленности	13 - 1400			80 – 7 400
гидролизных заводов	600 - 4500	800 – 6000		
мясной промышленности			750 – 2000	
молочной промышленности			1000- 2400	1200–3000
масложировой промышленности	170 – 3200			
ликёро-водочной промышленности	66 – 260			
животноводческих комплексов	50 - 1000		100 – 1600	150 – 2000
птицефабрик	100 - 1300		200 - 2600	450 – 5000

Мощным источником загрязнения окружающей среды является автомобильный транспорт: его производство, эксплуатация и обслуживание сопровождаются образованием многочисленных отходов, выбросов в атмосферу и сточных вод. Сточные воды от мойки автотранспорта содержат

взвешенные вещества, нефтепродукты и ПАВ, т. е. загрязнители, мало подверженные биодеструкции. Компоненты топлив и масел обильно загрязняют городские улицы, дворы, дороги и промышленные площадки; после выпадения дождей, таяния снегов и мытья улиц они переходят в ливневые сточные воды. Автомобильный транспорт потребляет огромное количество нефтепродуктов; газообразные загрязняющие компоненты автомобильных выхлопов, включающие CO_2 , CO , оксиды азота и углеводороды, обеспечивают до 38 % загрязнения воздуха в современных городах; из атмосферы они могут переходить в воду. При этом образуются кислоты, а содержание кислорода уменьшается.



Использование автомобильного топлива и масел и последующее загрязнение окружающей среды нефтепродуктами является одним из частных проявлений глобальной проблемы: антропогенного вовлечения запасов углеродсодержащих горючих материалов в природный круговорот этого элемента [16].

Антропогенные факторы влияют также на *солесодержание* и ионный состав природных вод. Практически всегда они ведут к увеличению минерализации в целом и отдельных ионов и/или соединений в частности. Особенно значительную роль играют следующие процессы:

1. Сброс сточных вод, имеющих высокое солесодержание.

При использовании воды в качестве теплоносителя происходит её периодическое нагревание, сопровождающееся испарением; при этом солесодержание оставшейся воды увеличивается. Этот эффект является одной из проблем, возникающих при создании оборотных систем водоснабжения; солесодержание в оборотных водах нормируется [17].

2. Использование минеральных удобрений в сельском хозяйстве.

Современное сельское хозяйство активно использует удобрения, как органические, так и минеральные. Последние содержат аммонийный и нитратный азот, фосфаты, соли калия и другие элементы. Все они необходимы для развития растений, и земледелие без удобрений не способно удовлетворить аппетиты современного населения Земли. Однако компоненты удобрений никогда не усваиваются растениями со 100 %-ной эффективностью, а неусвоенные соли с полей, садов и огородов мигрируют в поверхностные и подземные воды.

3. Использование NaCl в населённых пунктах в зимнее время.

Понижение температуры замерзания водных растворов по сравнению с чистой водой (см. раздел 6) широко используется зимой в населённых пунктах для ускорения таяния снега и очистки от него улиц. Однако рассыпанная соль смывается талыми водами и пополняет собой ионный состав природных вод. Треть хлоридов в реках Европейской части России принесена туда человеком [18].

4. Загрязнение атмосферы веществами, способными вступать во взаимодействие с водой и образовывать кислоты, реже - основания и соли.

5. Создание водохранилищ, имеющих большую площадь испарения. Это приводит к увеличению потерь H_2O и повышению концентрации солей в воде водоёма.

Некоторые соли и ионы антропогенного происхождения заслуживают особого внимания; таковы, например, соединения *азота*, *фосфора* и *серы*. Эти элементы входят в число так называемых «биогенов» - элементов, необходимых для существования живых организмов. Они входят в состав белков, нуклеиновых кислот, ДНК, гемоглобина, костей и зубов, ферментов и т. д. Недостаток биогенов приводит к сбоям в работе организма, как и их избыток – закон толерантности (закон Шелфорда) проявляется в данном случае чрезвычайно ярко и наглядно.

Стремясь повысить урожайность культурных растений, люди активно используют азот- и фосфорсодержащие удобрения; как следствие, содержание биогенов в воде, почве и биоте возрастает. На количество N, P и S, вовлеченных в биохимическую деятельность, влияют и другие антропогенные процессы:

1. При сжигании топлива создаются высокие температуры, позволяющие преодолеть энергетический барьер реакции окисления N_2 ; в результате в выбросах ТЭС появляются оксиды азота;
$$N_2 + O_2 = NO_x;$$
2. При переработке полезных ископаемых, в том числе металлических руд и нефти, а также при сжигании топлив в атмосферу поступают соединения серы, чаще всего SO_2 ;
3. Значительное количество фосфорсодержащих соединений входит в состав моющих средств; в результате использования они поступают в сточные воды, а затем и в водные объекты [19].

В естественных условиях биопродуктивность водоёмов и водотоков часто ограничивается недостатком биогенов; при повышении их концентрации начинается бурное развитие биомассы [20, 21], нередко приводящее к нарушению кислородного баланса – происходит эвтрофирование водного объекта (см. раздел 5.2. и табл. 6). Причём, если в естественных условиях эвтрофирование водоёма требует до 1000 лет, то при антропогенном воздействии процесс может занять всего 20 - 25 лет.

Значительную опасность для гидросферы представляют также **тяжёлые металлы**. К ним относят более 40 химических элементов с массой более 50 атомных единиц массы; термин не очень удачен, но прочно вошёл в экологическую литературу [19]; используется также термин «токсичные металлы» [19, 22]. Решением Европейской экономической комиссии ООН в группу наиболее опасных тяжелых металлов включены ртуть, свинец, кадмий, хром, марганец, никель, кобальт, ванадий, медь,

железо, цинк. Многие из перечисленных металлов активно участвуют в биохимических процессах и необходимы для живых организмов: например, ионы цинка активизируют ряд ферментов, железо входит в состав гемоглобина, медь участвует в процессах кроветворения и функционирования эндокринной системы [19, 23, 24]. В то же время избыток ионов тяжёлых металлов может привести к различным токсическим эффектам: медь вызывает изменения в печени и внутренние кровоизлияния и так называемую «металлическую медную лихорадку», ионы ртути химически связываются с тиольными (-SH) группами энзимов, что вызывает нарушения в работе центральной нервной системы (одним из внешних проявлений этого воздействия является «болезнь Минамата»), железо негативно влияет на желудочно-кишечный тракт и лёгкие [24]. Поступление тяжёлых металлов в биосферу осуществляется различными путями: при сжигании минерального топлива, обжиге цементного сырья, добыче и переработке металлических руд и т.д. После добычи полезных ископаемых, в том числе руд, в теле Земли остаются пустоты – выработанные рудники и шахты; эти пустоты могут заполняться дождевыми, тальными, подземными и другими водами (см. раздел 10). Эти воды обычно характеризуются низкими значениями pH и высоким солесодержанием, в том числе и содержанием солей тяжёлых металлов.

В воды поверхностных водных объектов тяжелые металлы могут поступать в виде оксидов [19], катионов, анионных комплексов [25], металлоорганических соединений. Формы нахождения металла не остаются неизменными: в воде они могут гидролизироваться с образованием оксидов, гидроксидов и малорастворимых солей (карбонатов, сульфатов и др.), образовывать различные комплексы с органическими и неорганическими лигандами, улавливаться взвешенными и коллоидными частицами и донными осадками в процессах адсорбции и ионного обмена. Они также активно переходят в биоту и накапливаются в пищевых цепях.

Газообразные загрязняющие вещества также могут присутствовать в сточных водах: например, в процессе производства целлюлозы сульфатным методом образуются конденсаты варки целлюлозы и выпарки щелоков, имеющие неприятный стойкий запах и прозванные поэтому «дурнопахнущими сточными водами». В этих конденсатах присутствуют такие газы, как сероводород, метилмеркаптан (CH_3SH), диметилсульфид ($(\text{CH}_3)_2\text{S}$) и диметилдисульфид ($(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$) [26].

Весьма опасным видом воздействия на биосферу является радиоактивное излучение [19]. Радионуклиды могут иметь естественное (природное) происхождение (уран, торий, радон, калий-40, кальций-48, рубидий-87 и др.) или появляться в результате антропогенных процессов. Среднее содержание естественных радиоактивных элементов в земной коре составляет около 0,1 % по массе [15]. В результате формируется радиоактивный фон различных компонентов Земли, в том числе и водных объектов. Например, естественная радиоактивность дождевой воды обычно обуславливается содержанием короткоживущих продуктов распада радона, из-за чего может достигать довольно значительных величин (до $15 \cdot 10^9$ Ки/дм³), но быстро снижается со временем [27].

Основными источниками поступления искусственных (антропогенных) радионуклидов в гидросферу являются:

1. Радиоактивные выпадения после испытания ядерного оружия;
2. Радиоактивные отходы ядерного топливного цикла;
3. Радиоактивные сточные воды научно-исследовательских лабораторий;
4. Радиоактивные отходы, образующиеся при применении изотопов в технике и медицине;
5. Выбросы радиоактивных веществ при авариях на ядерных установках [15].

В воде радиоактивные вещества могут находиться в следующих основных состояниях:

1. Ионы (простые или комплексные, положительно или отрицательно заряженные);
2. Молекулы;
3. Компоненты коллоидных частиц (например, иоды, сорбированные нерадиоактивными коллоидными примесями);
4. Компоненты биоты (например, стронций-90 может замещать кальций в структуре костей и т. п.).

Вопросы для самоконтроля

1. *Что такое «сточные воды»?*
2. *Какие выделяют виды сточных вод?*
3. *Какие сточные воды могут содержать значительные количества взвешенных веществ?*
4. *Какие сточные воды могут содержать значительные количества органических веществ?*
5. *Какое влияние оказывают на функционирование водоёмов нефтепродукты и ПАВ?*
6. *Как влияет человеческая деятельность на минерализацию воды в водоёмах?*
7. *Какие антропогенные факторы обуславливают поступление в гидросферу биогенных элементов?*
8. *Какое влияние оказывают на функционирование водоёмов ионы тяжёлых (токсичных) металлов?*
9. *Какие существуют источники поступления радиоактивных веществ в гидросферу?*

9. ГИДРОХИМИЯ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

9.1. Гидрохимия рек

Рекой называется водоток сравнительно крупных размеров, имеющий чётко сформированное потоком русло и площадь водосбора не менее 50 км² [3]. Воды любой реки характеризуются более или менее своеобразным набором гидрологических и гидрохимических характеристик (табл. 9); они изменяются в течение года, формируя соответственно гидрологический и гидрохимический режимы.

Реки можно классифицировать по источникам (видам) питания: питание может быть преимущественно снеговым, дождевым, ледниковым (ледовым) или смешанным. Снеговое питание обусловлено таянием снежного покрова, которое на равнинах наиболее интенсивно протекает весной, а в горах – летом. Преимущественно снеговое питание имеет значительная часть рек бывшего СССР. Дождевое питание обеспечивается за счёт дождей и ливней, часть которых выпадает непосредственно на поверхность зеркала реки, а часть поступает с поверхностным стоком. Ледниковое питание обязано своим происхождением таянию ледников суши.

Источники питания рек в значительной степени определяют водный режим рек. По водному режиму все реки мира могут быть разделены на реки с весенним половодьем, с половодьем в тёплую часть года и реки с паводочным режимом.

Таблица 9.

Химический состав воды некоторых рек [28].

Река и населённый пункт	Концентрация, мг/дм ³						
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Сумма ионов
Печора, с. Усть-Цильма	4,6	2,4	3,2	24,4	2,6	3,0	40,2
Сев. Двина, д. Звоз	41,4	9,4	13,4	122	47,1	14	247,3
Нева, с. Ивановское	8,0	1,2	3,8	27,5	4,5	3,8	48,8
Днепр, с. Разумовка	55,7	11,8	2,3	195,4	12,9	9,2	287,3
Дон, ст. Аксайская	82,0	18,0	52,2	260,0	112	14,0	538,2
Кубань, хутор Тиховский	37,0	3,0	12,0	108,0	18,0	17,0	195
Калаус, с. Петровское	303	379	1769	378	3527	1548	7904
Волга, г. Вольск	80,4	22,3	12,5	210,4	112,3	19,9	457,8
Ока, г. Муром	58,8	11,2	18,3	34,5	10,8	4,6	138,2
Москва, с. Татарово	61,5	14,2	23,0	250,7	5,6	2,3	357,3
Кама, с. Чистополь	82,2	21,0	10,3	190,3	132,0	13,5	449,3
Урал, г. Чкалов	106,2	27,4	11,0	265,4	156,1	14,2	580,3
Нура, с. Романовское	386	38,0	132,5	124,6	145,6	172	998,7
Иртыш, г. Омск	24,5	4,7	0,1	79,3	15,3	3,4	127,3
Ишим, г. Акмолинск	81,5	77,3	13,0	124,0	386,7	529	1211,5
Лена, с. Кюсюр	18,0	3,8	18,8	66,4	21,2	15,2	143,4
Енисей, г. Красноярск	19,3	4,0	1,5	73,2	4,0	12,6	114,6
Яна, г. Верхоянск	8,2	2,1	0,5	31,7	2,8	1,5	46,8

Весеннее половодье характерно для регионов со снежным покровом в течение части года. При таянии этого покрова образуется большое количество воды, которое в конечном счёте (см. раздел 7) поступает в реки и озёра. Расход воды в реке увеличивается, мутность увеличивается, солесодержание уменьшается. По завершении половодья поступление воды уменьшается; параллельно возрастают количество поступающей солнечной энергии и средняя температура воздуха, из-за чего увеличивается испарение. Как следствие, расход воды в реке уменьшается, уровень воды тоже, мутность уменьшается, солесодержание возрастает. В осенний период повышается количество дождей и уменьшается испарение; снова возрастают расход и мутность и снижается солесодержание. Зимой источниками питания реки являются грунтовые и артезианские воды, характеризующиеся относительно высоким солесодержанием и невысокой мутностью; соответственно, расход невелик, мутность низка, солесодержание повышено.

Половодье в теплое время года свойственно рекам с дождевым и ледниковым питанием.

Не менее значительным является влияние преимущественных источников питания на состав примесей речных вод. Дождевые воды, проходящие только через атмосферу, содержат растворённые газы и незначительное количество твёрдых частиц; дождевые воды, выпавшие на территорию водосбора, и особенно талые воды (бывший снег) омывают поверхность суши, насыщаясь взвешенными частицами; ледниковые воды отличаются высокой чистотой; вносит свой вклад и поступление в реки грунтовых и артезианских вод, часто отличающихся специфическим набором примесей (см. главу 6).

В подавляющем большинстве рек вода имеет невысокую минерализацию; она пресная или, изредка, солоноватая. Содержание взвешенных веществ в воде может быть весьма различно: оно зависит от поступления взвеси и от её осаждения. Первый процесс определяется в основном геологической деятельностью рек, преобладающими источниками

питания, свойствами почв и горных пород, локализованных в области водосбора; второй – режимом движения воды. При прочих равных условиях мутность тем выше, чем выше турбулентность и больше скорость движения воды.

Содержание органических веществ в речных водах может меняться в широких пределах. Относительно высокая концентрация органического вещества обычно характерна для рек, берущих своё начало в заболоченных местностях. В реках, протекающих в твёрдых, слабо подверженных эрозии грунтах и не испытывающих антропогенной нагрузки, оно обычно невелико (около 20 мг/дм³).

Реки являются средой обитания различных гидробионтов: водорослей, бактерий, пресмыкающихся, рыб, млекопитающих. Их количество, состав и продуктивность зависят от состава природных вод и вносят свой вклад в его формирование (табл. 6).

9.2. Гидрохимия озёр

Озёрами называются водоёмы с застойной или слабопроточной водой, не имеющие прямой связи с Мировым океаном [2]. Для образования озера необходимо наличие естественной котловины, т.е. понижения земной поверхности, и наличие определённого объёма воды, заполняющего это углубление [3].

Озёра могут быть классифицированы по следующим признакам:

По размеру: очень большие ($S > 1\,000\text{ км}^2$), большие ($S = 101 - 1\,000\text{ км}^2$), средние ($S = 10 - 100\text{ км}^2$) и малые ($S < 10\text{ км}^2$). Очень малые озёра иногда называют «прудами».

По происхождению озёрной котловины: тектонические, вулканические, метеоритные, ледниковые, карстовые, термокарстовые, суффозионные, эоловые, органогенные, а также котловины речного и морского происхождения.

По характеру водообмена: сточные и бессточные.

Озёра могут иметь воду с любой солёностью. Наименьшую минерализацию имеют воды зон избыточного и достаточного увлажнения (Ладжское, Байкал), наибольшую – озёра засушливых зон (Каспийское море, Мёртвое море). Иногда концентрация солей в озёрах или в отдельных частях озёр достигает состояния насыщения и начинается осаждение солей: мирабилита $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Кара-Богаз-Гол), NaCl (Баскунчак) и т. д.

Так как интенсивность движения воды в озёрах обычно значительно меньше, чем в реках, активно протекают процессы осадкообразования и концентрация взвешенных веществ в водах обычно невелика.

Растворённый кислород в озёрах, как и в других водных объектах, появляется в результате процессов фотосинтеза и абсорбции из воздуха. Содержание O_2 заметно уменьшается с глубиной (рис. 12); в реках аналогичная зависимость выражена гораздо менее резко из-за большего перемешивания воды.

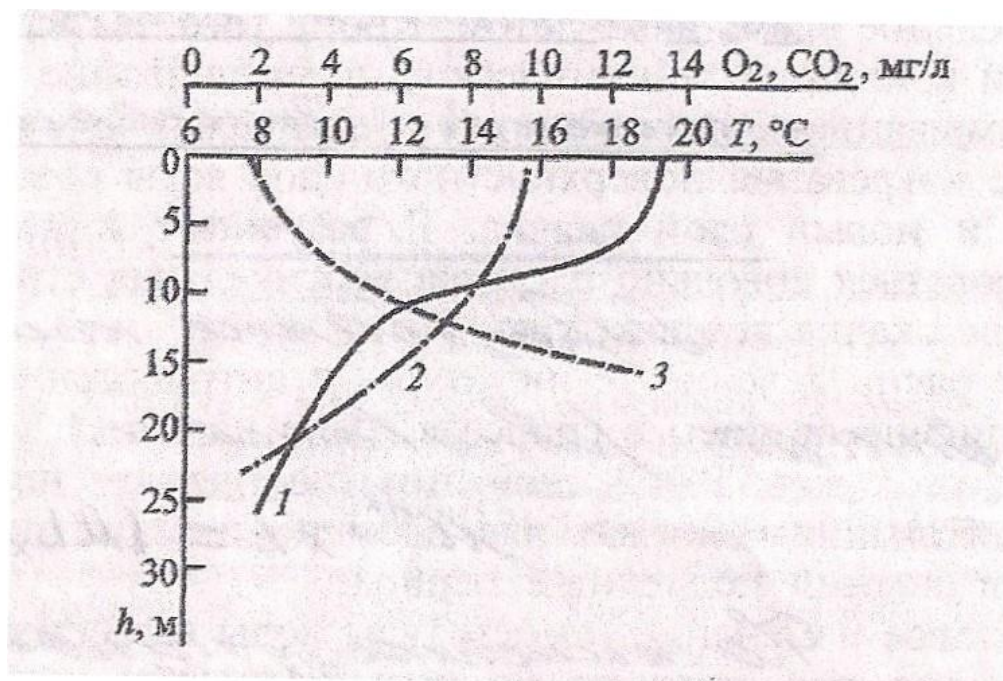


Рис. 12. Типичное распределение по глубине температуры воды (1), содержания кислорода (2) и диоксида углерода (3) в глубоком озере в летнее время.

В придонных слоях озёр и, в значительно меньшей степени, рек могут формироваться анаэробные зоны.

Для замерзающих озёр средних широт характерен любопытный плотностной и термический режим. Зимой температура и плотность воды возрастают с глубиной. В период весеннего потепления верхние слои воды прогреваются, лёд тает, и при определённой температуре плотность верхних слоёв оказывается выше плотности нижних; воды начинают опускаться и подниматься, температура всего объёма воды оказывается примерно одинаковой – наступает т. н. «весенняя гомотермия». Летом температура воды с глубиной падает (рис. 12), а плотность растёт. Этот режим нарушается осенью, когда верхние слои воды охлаждаются быстрее нижних и в определённый момент оказываются более плотными; начинается опускание и поднятие различных слоёв воды, часто сопровождаемое ветровым перемешиванием, и создаётся «осенняя гомотермия».

9.3. Гидрохимия водохранилищ

Водохранилище – это искусственный водоём, предназначенный для накопления и последующего использования воды и регулирования стока. Накопленную в водохранилищах воду используют для орошения, водоснабжения, получения электроэнергии, предотвращения наводнений. Гидрологический режим водохранилищ определяется, с одной стороны, антропогенному управлению, с другой – природным законам; во многих отношениях водохранилища подобны озёрам. Интенсивность водообмена в водохранилищах обычно меньше, чем в реках, но больше, чем в озёрах, а колебания уровня в большей степени определяются человеческими действиями, а не природными факторами.

Как и для озёр, для водохранилищ характерно осаждение взвешенных частиц и, как следствие, невысокая мутность; большая площадь поверхности воды и значительное испарение приводят к повышенной, по сравнению с

реками, минерализации. В первые годы после создания водохранилища существенное влияние на его гидрохимический режим оказывают оказавшиеся под водой растительность и почва: из-за их разложения увеличивается концентрация органических веществ в воде, уменьшается концентрация O_2 , повышается степень сапробности.

При создании водохранилищ следует тщательно просчитывать возможные последствия [29].

9.4. Гидрохимия болот.

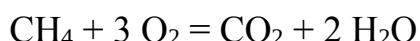
Болото – это избыточно увлажнённый, с застойным водным режимом участок земной поверхности, в пределах которого происходит накопление органического вещества. Выделяют два типа болот: «заболоченные земли», не имеющие хорошо выраженного слоя торфа, и «торфяные болота». К первому типу относятся травяные болота арктической тундры, тростниковые и осоковые болота лесостепи, заболоченные тропические леса, приморские болота (марши) и т. д. Торфяные болота размещаются в основном в тундре, лесной и лесостепной зонах.

Гидрологическое значение болот неоднозначно. С одной стороны, активное испарение воды из болот, в том числе испарение болотной растительностью (транспирация), способствует уменьшению речного стока; но в то же время из болот часто берут начало ручьи и реки, и осушение болот приводит к обмелению этих водотоков и понижению уровня грунтовых вод. Болота служат местом произрастания и обитания для различных обитателей флоры и фауны; в болотах образуются различные минералы и горные породы – торф, вивианит.

Вода болот обычно кислая ($pH=4,5 - 6$), что объясняется присутствием органических кислот. Органические вещества часто придают воде характерный «болотный» запах и желтоватый цвет. Напротив, минеральных

веществ в воде болот, как правило, меньше, чем в воде рек и озёр той же местности.

В болотах протекает активная биохимическая деятельность, причём как аэробная, так и анаэробная. В анаэробных зонах протекают процессы кислотного и метанового брожения, сульфатредукции и т. д. (см. раздел 5.4.); в результате этих процессов может выделяться так называемый «болотный газ», основным компонентом которого является метан. Пузырьки болотного газа могут проходить сквозь слой воды на поверхность и на воздухе сгорать.



9.5. Гидрохимия ледников

Ледник – это масса твёрдой воды – т. е. льда и уплотнённого снега (фирна). Для образования ледников необходимо сочетание низких температур, большого количества твёрдых атмосферных осадков и благоприятных геологических особенностей местности. Таким условиям удовлетворяют арктические и антарктические регионы и высокогорья.

Пополнение массы ледников осуществляется в результате поступления твёрдых осадков, убыль – за счёт процессов возгонки, перемещения и таяния. При таянии ледников образуется в основном пресная вода, содержащая незначительное количество примесей.

Роль ледника в речном стоке в целом невелика: менее 1 %. Однако у некоторых рек, стекающих с покрытых ледниками гор, вклад ледникового питания может составлять 10 – 15 %, реже до 50 %. Ледники оказывают регулирующее воздействие на расход воды в реках: в засушливые периоды таяние ледников усиливается, и реки мелеют меньше, чем можно было бы ожидать.

При отделении массивных кусков льда от арктических и антарктических ледников получают «айсберги» - свободно плавающие в океане или море крупные льдины.

9.6. Химия подземных вод

«Подземными» принято называть воды, находящиеся ниже земной поверхности и приуроченные к почвам, грунтам и горным породам, входящим в состав литосферы. В этих средах вода может находиться в виде пара (пар является компонентом воздуха, заполняющего поры и трещины горных пород), в виде адсорбированной, слабосвязанной (или плёночной) и капиллярной жидкой воды, в виде включений или прослоек льда, а также входить в кристаллическую структуру различных минералов (гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, опала $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и т. д.).

По своему происхождению подземные воды могут быть инфильтрационные, магматогенные, или ювенильные, конденсационные, седиментагенные или метаморфогенные.

По условиям залегания выделяют следующие типы подземных вод:

1. Безнапорные воды, в т. ч.:

почвенные подвешенные;
верховодка;
межпластовые;
грунтовые.

2. Напорные, или артезианские.

Все без исключения подземные воды находятся в грунтах и горных породах, которые могут быть, в частности, водоносными или водоупорными.

Питание подземных вод осуществляется за счёт инфильтрации атмосферных осадков, конденсации водяного пара (z_1), поступления воды из поверхностных водных объектов, поступления воды из выше- и нижележащих пластов подземных вод (w_1' и w_1''). Разгрузка грунтовых вод может осуществляться путём выхода на поверхность (в виде родников), фильтрацией в русло водотока или водоёма, путём перемещения в ниже- или вышележащие водоносные горизонты (w_1' и w_1''), испарения (z_2).

Следовательно, уравнение водного баланса для подземного водоносного пласта имеет вид

$$x + z_1 + y_1 + w_1' + w_1'' - y_2 - w_2' - w_2'' - z_2 = \pm \Delta u.$$

Изменение количества подземных вод, особенно грунтовых, часто выражают в единицах высоты слоя, т. е. через уровень.

С точки зрения гидрохимии, главной отличительной особенностью подземных вод является широчайшее разнообразие их состава и свойств. Формирование состава подземных вод включает этапы длительного (иногда многовекового) взаимодействия с грунтами и горными породами и прямого или косвенного участия в биохимических процессах; связь подземных вод с атмосферой затруднена, и тем более, чем ниже залегают эти воды. На подземные воды в гораздо большей степени, чем на поверхностные, влияют геологические процессы, происходящие в недрах Земли. Как следствие, подземные воды могут быть пресными и ультрапресными (с минерализацией менее $0,1 \text{ г/дм}^3$), солоноватыми, солёными и рассольными, в т. ч. сверхкрепкими (с минерализацией более 350 г/дм^3). Концентрация растворённых органических веществ, как правило, невелика, но есть и подземные воды, богатые органикой - например, минеральные воды «Нафтуса» и «Брамштед». При движении вод через грунты и горные породы происходит механическое удерживание взвешенных частиц, поэтому подземные воды обычно характеризуются очень незначительной мутностью. Содержание в подземных водах растворённого кислорода в большинстве случаев невелико, причём при увеличении глубины залегания оно уменьшается. Это закономерно, так как O_2 расходуется на химическое и биохимическое окисление, а поступление его как в результате абсорбции, так и в результате фотосинтеза весьма затруднительно. Зато содержание CO_2 иногда настолько значительно, что при выходе на поверхность он выделяется в виде пузырьков. Зоны развития насыщенных углекислотой подземных вод часто приурочены к областям активной геологической деятельности. В результате биохимических анаэробных процессов и поступления из глубин

планеты в подземных водах могут появляться сероводород и метан; высокие концентрации этих газов, особенно CH_4 , часто обусловлены влиянием нефтеносных пластов или вулканической деятельностью.

Подземные воды могут иметь различную температуру. Их принято делить на холодные ($t < 20^\circ\text{C}$), тёплые ($t = 20\text{--}37^\circ\text{C}$), термальные ($t = 37\text{--}42^\circ\text{C}$), горячие, или гипертермальные ($t > 42^\circ\text{C}$). В областях современного вулканизма температура подземных вод, в том числе образовавшихся при остывании магмы и выделении из неё растворённой воды, может достигать до $200\text{--}300^\circ\text{C}$ [2].

Наконец, существуют радиоактивные подземные воды, содержащие радон, торий, радий и др.

Иногда подземные воды могут содержать в значительных концентрациях такие «экзотические» для поверхностных водоёмов компоненты, как иод (в виде иодидов), мышьяк, германий, цезий.

Биологическая жизнь в подземных водах обычно не слишком активна: они содержат в среднем около 10 бактерий на мл против тысяч бактерий на мл в поверхностных водах. Исключением являются воды, локализованные в пещерах.

Некоторые подземные воды способны оказывать лечебное действие на человеческий организм; их принято называть «минеральными». Многие минеральные воды имеют собственные названия. Лечебное действие минеральных вод связано с особенностями состава их примесей: выделяют углекислотные воды («Боржоми» и «Нарзан»), сульфидные или сероводородные (воды Мацесты), радоновые (воды Пятигорска) и так далее. Минеральные воды со сравнительно низким содержанием солей обычно используют для питья, а с повышенным — для ванн.

Пресные и ультрапресные воды могут использоваться для питьевого и промышленного водоснабжения и орошения. Это особенно актуально для засушливых регионов, но может быть востребовано и в хорошо увлажнённых — из-за меньшей, по сравнению с поверхностными водами, биологической и

химической загрязнённости. Термальные и гипертермальные воды могут использоваться как для лечебных целей, так и для отопления и горячего водоснабжения. Подземные воды могут служить химическим сырьём для получения брома, иода, борной кислоты, германия, глауберовой соли, соды.

8.7. Гидрохимия Мирового океана

Мировой океан покрывает более 70 % поверхности Земли; в его пределах сосредоточено примерно 94 % всей воды гидросферы. Его традиционно разделяют на 4 океана: Атлантический, Индийский, Северный Ледовитый и Тихий. Иногда выделяют ещё Южный океан, омывающий Антарктиду. В составе каждого из океанов выделяют моря - сравнительно небольшие части, обособленные от других его частей и обладающие специфическими гидрологическими характеристиками. Моря бывают:

1. Внутренние, глубоко вдающиеся в сушу и имеющие затруднённую связь с океаном. Примерами внутренних морей являются Балтийское, Чёрное, Средиземное.
2. Окраинные, сравнительно недалеко вдающиеся в сушу и отделённые от основного океана полуостровами, грядами островов или порогами (Баренцево, Охотское, Японское).
3. Межостровные, границами которых являются острова и поднятия дна (Фиджи, Филиппинское).
4. Море без берегов – Саргассово.

(Последнее можно описать как район антициклонического круговорота вод, границы которого сформированы океанскими течениями [30].)

В океанах и морях выделяют также такие структурные элементы, как заливы и проливы. Пролив – водное пространство, соединяющее различные участки океана и разделяющее различные участки суши. Залив – часть океана или моря, вдающаяся в сушу.

Выделение морей и заливов – историческая традиция, которая в ряде случаев приводит к неточностям. Например, Мексиканский или Гудзонов залив вполне можно назвать морями.

Мировой океан является конечным бассейном стока для большинства рек Земли; в него поступают также атмосферные осадки и некоторое количество подземных вод. Удаление воды из океана происходит практически только за счёт испарения. Таким образом, уравнение водного баланса (см. раздел 3) для Мирового океана имеет вид:

$$x + y_1 + w_1 - z - w_2 = \pm \Delta u,$$

причём $z \gg w_2$.

Воды Мирового океана характеризуются средней солёностью 35 ‰ [2], однако в различных его частях солёность может варьироваться в достаточно широких пределах. При движении от полюсов к экватору солёность океанской воды в целом возрастает, достигая максимума в тропиках, примерно на 20° северной и южной широты; для этих областей Земли характерна высокая испаряемость. Но непосредственно в экваториальной зоне из-за повышения количества осадков и влажности солёность воды снова падает (рис. 13). Широтное распределение солёности нарушают три важнейших фактора: реки, течения и льды.

Реки несут пресную воду, которая разбавляет солёную и оказывает опресняющее воздействие на близустьевые районы. Опресняющее действие Амазонки сказывается на расстоянии до 1000 км от устья [3]; короткая, но полноводная река Нева превращает воды Финского залива из солёных в солоноватые.

Течения переносят более солёные и тёплые воды в направлении высоких широт, а более холодные и менее солёные – к низким широтам.

При образовании льда солёность оставшейся воды увеличивается, а при таянии – уменьшается.

Графически концентрацию солей в воде можно отобразить с помощью «изогалин» - линий равной солёности (рис. 13).

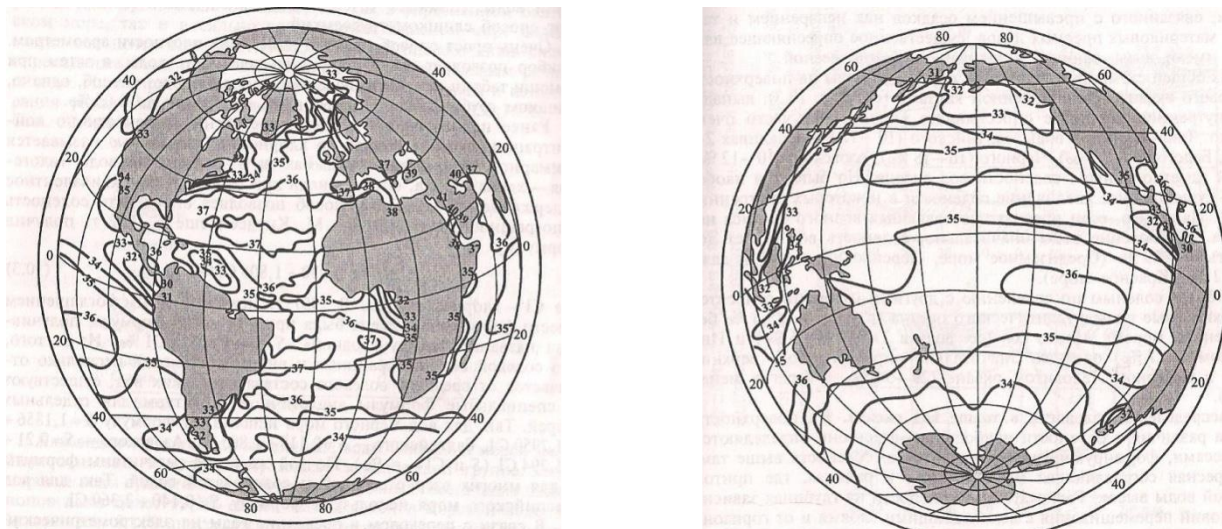


Рис. 13. Средняя годовая солёность воды Мирового океана [3].

Если концентрация солей в различных частях Мирового океана несколько различается, то состав их, напротив, довольно постоянен (табл. 10).

Все океанские воды относятся к хлоридному классу и натриевой группе; в них содержатся практически все элементы таблицы Менделеева, но восемь основных ионов дают более 99,9 % общей массы солей в морской воде, а на долю всех остальных приходится < 0,1 %.

Таблица 10.

Химический состав океанской воды [3].

Анионы	‰	Катионы	‰
Cl ⁻	19,35	Na ⁺	10,76
SO ₄ ²⁻	2,70	Mg ²⁺	1,30
HCO ₃ ⁻	0,14	Ca ²⁺	0,41
Br ⁻	0,07	K ⁺	0,39
Сумма	22,26	Сумма	12,86
Всего 35 ‰			

Концентрация взвешенных веществ в океанской воде изменяется в очень широких пределах: от единиц до тысяч мкг/дм³.

Концентрация растворённых органических веществ в воде Мирового океана в среднем составляет от 2 до 5,4 мг/дм³. Основным источником образования органических соединений в морской воде является деятельность фитопланктона (табл. 11). С увеличением глубины концентрация органических веществ в воде уменьшается.

Концентрация растворённых газов в морской воде не только неравномерна, но и непостоянна во времени. Наибольшая стабильность характерна для N₂ и Ar, абсорбируемых из воздуха; их содержание меняется главным образом под влиянием давления и температуры; на местную концентрацию N₂ могут влиять процессы денитрификации. Концентрация растворённого O₂ тоже зависит от давления и температуры, но также и от биохимических процессов, в результате которых она может как уменьшаться (аэробное окисление), так и увеличиваться (фотосинтез). Интенсивность фотосинтеза зависит от поступления солнечного света; днём происходит накопление кислорода, а ночью – его расходование.

CO₂ абсорбируется океанской водой несколько хуже, чем пресной, но из-за большого количества этой воды суммарное поглощение углекислого газа оказывается значительным и способствует регулированию содержания CO₂ в атмосфере.

CH₄ в океанах и морях присутствует обычно в донных отложениях и в районах высокой биологической продуктивности.

В глубинах морей и океанов при отсутствии интенсивного водообмена могут формироваться сероводородные зоны; такие зоны обнаружены в Черном и Красном морях, близи побережий Перу и Намибии [31].

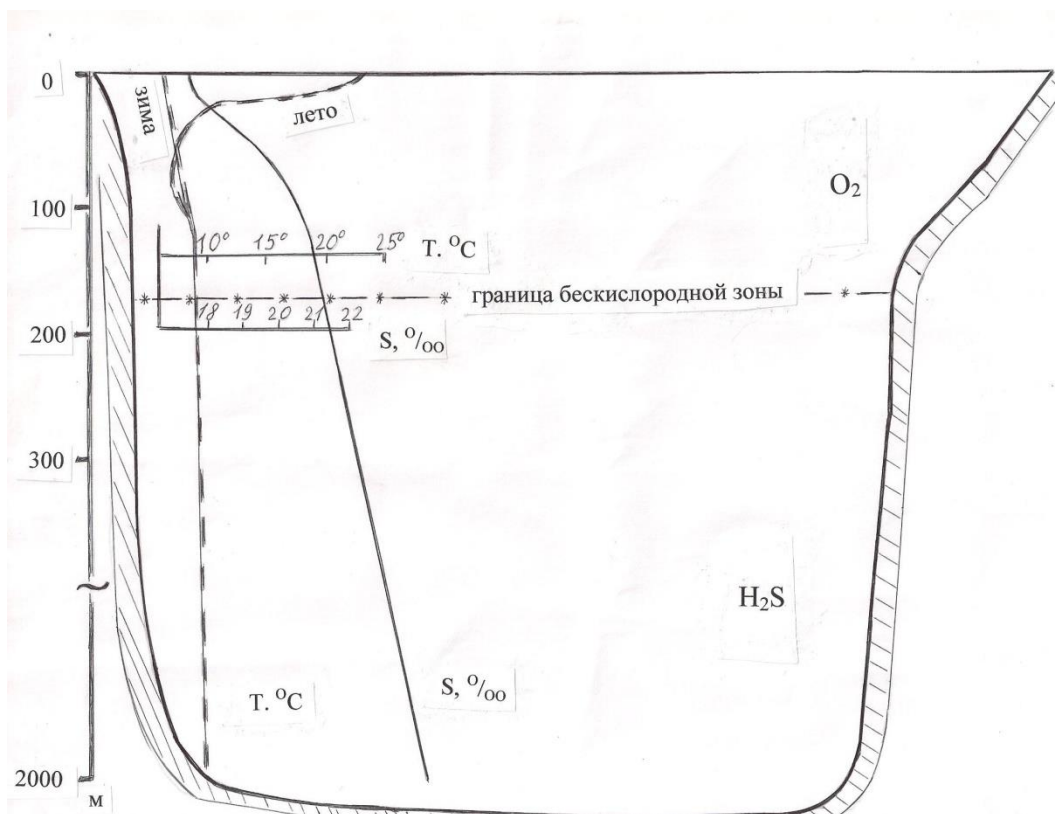


Рис. 14. Глубинная стратификация Чёрного моря.

Гидросфера вообще и Мировой океан в частности являются средой обитания для множества микро- и макроорганизмов. Океанскую биоту можно разделить на следующие группы:

1. **Планктон** — совокупность плавающих в воде организмов (водоросли, простейшие, моллюски и т. д.), не способных к передвижению на длительные расстояния. Различают фито — и зоопланктон.
2. **Бентос** — совокупность организмов, обитающих на дне водоёма (креветки, устрицы, крабы и т.д.). В составе бентоса также выделяют фито — и зоогруппы.
3. **Нектон** — обитатели толщи воды, способные к самостоятельному передвижению на значительные расстояния с помощью мускульных усилий (от мелких ракообразных до китов).

Отдельного упоминания заслуживает **нейстон** — совокупность организмов, обитающих у поверхности воды (от поверхностной плёнки до 5 см в глубину вод), на грани водной и воздушной сред [20]. В этом слое

интенсивно протекает обмен веществом и энергией, и нейстон является важным звеном всей водной биоты.

Совокупность всех обитателей океанских и морских вод и дна представляет собой биологические ресурсы Мирового океана.

Таблица 11.

Биомасса и продукция различных групп организмов в Мировом океане.

Группы организмов	Биомасса, млрд. т	Продуктивность, млрд. т	Продуктивность единицы биомассы
Фитопланктон	1,5	550	336
Фитобентос	0,2	0,2	1
Зоопланктон	21,5	53	2,5
Зообентос	10	3	0,(3)
Нектон	1	0,2	0,2
Среднее для водорослей	1,7	550,2	324
Среднее для животных	32,5	56,2	1,7

Вопросы для самоконтроля

1. Каковы основные химические особенности воды рек?
2. Каковы основные химические особенности воды озёр?
3. Что такое «водохранилища»?
4. Что представляют собой болота и каковы их основные гидрохимические особенности?
5. Что представляют собой ледники?
6. Как классифицируют подземные воды?
7. Что такое «минеральные воды»?
8. Какие элементы принято выделять в составе Мирового океана?
9. Что можно сказать об особенностях состава вод Мирового океана?

10. Что такое «биологические ресурсы Мирового океана»?

10. ОСОБЕННОСТИ АНТРОПОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА РАЗЛИЧНЫЕ ТИПЫ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

В настоящее время практически все водные объекты Земли испытывают ту или иную антропогенную нагрузку. Наиболее существенна нагрузка на поверхностные пресноводные объекты: *реки* и *озёра*. Они используются для водоснабжения населённых мест и предприятий, являются приёмниками сточных вод (см. главу 8). Многочисленны случаи антропогенного регулирования состояния рек и озёр: здесь можно упомянуть создание водохранилищ, каналов, направление пресных вод на мелиорацию и т. д. Может производиться использование поверхности водных объектов без изъятия воды: для водного транспорта, вращения турбин гидроэлектростанций. В течение долгого времени практиковался сплав древесины, приводивший к загрязнению воды растворёнными органическими и взвешенными веществами; сейчас он запрещён.

Болота нередко подвергались полному осушению.

Подземные воды защищены от внешних воздействий в целом лучше, чем поверхностные. Однако они находятся во взаимодействии (хотя и замедленном) с поверхностными водами, литосферой и атмосферными осадками; это означает, что химические и биологические загрязнения, находящиеся в этих средах, могут со временем попасть и в подземные воды. Но существуют следующие виды довольно активного непосредственного воздействия на подземные воды.

1. Откачка подземных вод

Избыточная откачка может приводить к довольно значительным геологическим изменениям. Например, в некоторых районах Калифорнии длительная (20 – 30 лет) добыча артезианских вод привела к оседанию поверхности на 2,7 – 4,5 м, площадь оседания исчисляется сотнями

квадратных километров. Серьёзно пострадали промышленные предприятия, жилые здания, железные дороги и даже сами скважины.

2. Изменение ландшафта, в т. ч. вырубка лесов

Леса активно участвуют в регулировании потоков воды. Зимой в лесах происходит накопление снега; испарение там меньше, чем на открытых поверхностях. Под защитой лесов земля сохраняет высокую влажность, повышается уровень грунтовых вод. Накапливая воду зимой и отдавая летом, леса способствуют выравниванию колебаний уровня воды в поверхностных водоёмах. Кроме того, поверхностный сток с лесных территорий содержит меньше взвешенных частиц.

3. Закачивание в подземные резервуары загрязнённых вод

Практикуется закачка высокоопасных сточных вод в глубокие водоносные горизонты через систему скважин. Предполагается, что такие воды и их опасные компоненты не будут проникать в другие водоносные горизонты и выходить на поверхность; но в реальности исключать такое развитие событий нельзя.

4. Строительство полигонов для хранения отходов

Для хранения отходов производства и потребления предназначаются сооружения, именуемые «полигонами», «шламонакопителями», «хвостохранилищами» («хвосты» в данном случае – отходы обогащения полезных ископаемых), «отвалами». Эти сооружения следует обустривать на свободных от застройки, открытых, хорошо проветриваемых территориях; эти территории не должны затапливаться во время половодий и паводков, не должны иметь выходов подземных вод (родников), грунтовые воды должны находиться на глубине не менее 2 м. Подстилающими породами должны служить глины, сланцы и суглинки с низким (не более 10^{-5} см/с) коэффициентом фильтрации [32]. В зависимости от свойств и состава вводятся дополнительные требования; однако предотвратить попадание хранимых отходов в окружающую среду удаётся не всегда. Между тем количество их огромно: например, Санкт-Петербург по периметру окружают

полигоны общей площадью 1 760 000 м², высота слоя отходов на них может достигать 28 м.

5. Существование отработанных шахт

Отработанные шахты, рудники и карьеры представляют собой пустоты в теле Земли; их существование может приводить к смещениям грунтов и горных пород и образованию шахтных вод. В 2007 г. на Березниковском предприятии по добыче калийных солей произошёл прорыв подземных вод и образовался провал земной поверхности глубиной до 80 м. «Этот провал обусловил хорошую гидравлическую связь между горными выработками и надсолевой толщей, а также между всеми водоносными горизонтами. Данное нарушение обстановки вызвало изменение уже существующей конфигурации загрязнения подземных вод» [33]. Шахтные воды могут быть сильнокислыми, отличаться высокой жёсткостью, содержать токсичные ионы.

Для предотвращения загрязнения подземных вод необходимо их изучение и рациональная эксплуатация. Изъятие воды из водоносных горизонтов должно находиться в таких пределах, которые не приведут к истощению запасов, просадкам грунта и другим негативным последствиям. Должны проводиться инженерные мероприятия, направленные на предотвращение поступления загрязняющих веществ в окружающую среду; в том числе должны разрабатываться и затем соблюдаться разумные правила эксплуатации сооружений для хранения отходов. Можно производить засыпку отработанных шахт; для этих целей может быть использована зола, образующаяся при сжигании твёрдых видов топлива. При необходимости можно искусственно восполнять запасы подземных вод, производя закачку части поверхностного стока в водоносный горизонт – «магазинирование».

Мировой океан является конечным резервуаром стока большинства рек Земли – а значит, и приёмником содержащихся в их водах загрязняющих веществ. Кроме того, в океанские и морские воды поступают атмосферные

осадки, омывшие более или менее загрязнённую атмосферу, и некоторое количество загрязнений попадает в них непосредственно.

Последнее может происходить, например, в результате эксплуатации морского транспорта. Современные суда являются сложными системами с достаточно автономным жизнеобеспечением. В них образуется несколько видов сточных вод: хозяйственно-бытовые, льяльные, от хранения и сепарации топлив и масел, балластные и моечные. Первые появляются в результате жизнедеятельности экипажа и пассажиров. Льяльные воды (на речных судах они называются «подсланевыми») обязаны своим происхождением протечкам и проливам воды, топлива и масел; они скапливаются в нижней части трюма и содержат взвешенные вещества и нефтепродукты. Те же компоненты характерны для вод, образующихся при хранении топлив и масел. Балластные и моечные воды соприкасаются с различными поверхностями и при этом загрязняются, но концентрация примесей в них значительно меньше, чем в льяльных. Сброс сточных вод с судов долгое время приводил к существенному загрязнению океанов и морей. Во второй половине XX века крупнейшие морские державы, в том числе СССР, приняли декларацию о предотвращении загрязнения моря с судов и законы, обеспечившие практическое выполнение этой декларации. Сейчас сброс нефтесодержащих вод в открытое море запрещён; их надо либо хранить и сдавать для очистки на портовые очистные сооружения или суда-сборщики, либо очищать до допустимых требованиями концентраций примесей непосредственно на судне. В результате в настоящее время основным источником загрязнения Мирового океана нефтепродуктами является не морской транспорт, а воды рек. Радикальное сокращение загрязнения океана при эксплуатации морского транспорта является примером хорошо организованного и успешного решения проблем охраны окружающей среды.

На судах атомного флота могут образовываться стоки и отходы, содержащие радиоактивные компоненты; их сброс запрещён.

Огромный ущерб наносится окружающей среде при авариях морских судов, особенно перевозящих нефть и нефтепродукты. При этом происходит крупномасштабное и быстрое распространение нефтепродуктов по поверхности и в воде водоёмов, массовая гибель рыбы и водоплавающих птиц, загрязнение прибрежных территорий и дна. Для уменьшения вероятности аварий и возможного экологического ущерба от них используются различные приёмы: например, очень эффективным оказалось введение в эксплуатацию танкеров с двойным корпусом. На таких судах содержимое заключено во внутреннем корпусе, и прорыв внешнего ещё не приводит к попаданию нефтепродуктов в окружающую среду.

Сейчас всё большее значение приобретает подводная добыча полезных ископаемых и различные ландшафтообразующие работы: изменение береговой линии, создание искусственных островов и т. д. Попытки освоения подводных месторождений предпринимались ещё в античные времена: финикийцы разрабатывали отложения морских ракушек, из которых добывали пурпурную краску, в проливе Босфор добывали медную руду; сейчас это направление человеческой деятельности развивается активно и с размахом. Из-под морского дна извлекают нефть и газ, песок и гравий, железо-марганцевые конкреции и янтарь. Основными негативными последствиями добычи морских полезных ископаемых и ландшафтообразующих работ являются:

1. Уничтожение нерестилищ рыб;
2. Уничтожение морской, в том числе донной, флоры и фауны;
3. Загрязнение и уменьшение пляжной зоны;
4. Сползание береговых грунтов и горных пород в моря;
5. Загрязнение воды примесями, в том числе взвешенными веществами.

Повышение содержания взвешенных веществ приводит к понижению прозрачности воды; как следствие, уменьшается интенсивность фотосинтеза,

уменьшается содержание кислорода в воде, нарушается всё функционирование морских и океанских биосистем.

К сожалению, возможность аварий на морском транспорте и сооружениях добычи полезных ископаемых никогда не может быть исключена полностью. Однако тщательное соблюдение правил эксплуатации технических средств и природоохранного законодательства позволяют минимизировать опасность.

Ранее заметный ущерб наносила Мировому океану хищническая добыча биоресурсов – рыб и животных. В настоящее время большинство крупнейших морских держав контролируют размеры вылова и удерживают его в пределах, могущих быть скомпенсированными естественным приростом.

Вопросы для самоконтроля

- 1. Какие существуют виды антропогенного воздействия на подземные воды?*
- 2. Как образуются шахтные (рудничные) воды?*
- 3. Какими путями нефтепродукты могут поступать в Мировой океан?*
- 4. Какие негативные экологические последствия могут повлечь за собой подводная добыча полезных ископаемых и ландшафтообразующие работы?*

11. ГЛОБАЛЬНЫЕ КРУГОВОРОТЫ ВЕЩЕСТВ

Гидросфера, литосфера и атмосфера характеризуются постоянным взаимодействием друг с другом и биосферой. Все химические вещества и элементы, присутствующие в этих сферах, обладают способностью к перемещению внутри сферы и к переходу через границы раздела сфер; при этом вещества могут сохранять свою химическую индивидуальность или вступать в реакции, в результате которых образуются новые соединения. Постоянный перенос и трансформация элементов и образуемых ими

химических соединений формируют так называемые «круговороты». К их числу относятся круговороты воды, кислорода, углерода, азота, фосфора, кальция и ртути.

11.1. Круговорот воды

Строго говоря, существуют два круговорота воды в природе: биохимический (или биологический), связанный с жизнедеятельностью живых организмов и участием воды в этой деятельности, и большой, или геохимический. Последний включает следующие основные этапы:

1. Водяной пар, присутствующий в атмосфере, выпадает на поверхность Земли в виде жидких и твёрдых атмосферных осадков (z). Часть осадков выпадает над поверхностью Мирового океана, часть – над сушей.
2. В результате выпадения осадков над сушей формируется поверхностный сток, пополняются водные запасы поверхностных водоёмов, ледников и подземных вод.
3. Жидкая или твёрдая вода может некоторое время находиться в пределах какого-либо водного объекта.
4. Происходит перенос воды из одного водного объекта в другой; например, вода рек может поступать в Мировой океан.
5. Происходит испарение воды, приводящее к пополнению запасов водяного пара в атмосфере.
6. Часть воды усваивается биотой, участвует в биохимическом обороте, затем выводится из него в жидком, газообразном или твёрдом виде – например, путём транспирации.

11.2. Круговорот кислорода

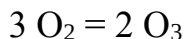
Кислород – один из трёх наиболее распространённых на Земле химических элементов (табл. 2). Основная часть его химически связана в соединениях: воду, кислородсодержащие минералы, биомассу; меньшая часть

существует в виде свободных O_2 и O_3 (озона). Свободный O_2 расходуется на реакции окисления органических и неорганических веществ, аэробное дыхание, построение органического вещества ($C_xH_yO_zN$). Основным источником поступления его в атмосферу является фотосинтез. Кроме того, предполагается (но это не доказано), что источником образования кислорода может являться реакция фотохимического разрушения водяного пара в верхних слоях атмосферы под действием ультрафиолетовых лучей.

Подавляющее большинство антропогенных процессов связано с потреблением O_2 , а не с его выделением; из них наибольшее значение имеет сжигание топлива, производящееся в огромных масштабах. Следовательно, человеческая деятельность должна приводить к сокращению содержания кислорода в атмосфере [20]. Поступают сообщения о локальных уменьшениях концентрации O_2 , однако в глобальном масштабе эти изменения незначительны. Наблюдения подтверждаются подсчётами: на сжигание всего потреблённого человечеством топлива было израсходовано $(250 - 300) \cdot 10^9$ т O_2 , или 0,02 % атмосферных запасов этого газа [34]. Общее количество O_2 , находящееся в атмосфере и растворённое в воде Мирового океана, оценивается в $1,5 \cdot 10^{15}$ тонн.

Можно выделить следующие основные этапы круговорота кислорода в природе:

1. Образование кислорода в результате фотосинтеза.
2. Нахождение кислорода в атмосфере и гидросфере (в растворённом виде).
3. Преобразование кислорода в озон и обратное преобразование озона в кислород.



4. Вовлечение кислорода в химические и биохимические окислительно-восстановительные процессы, в том числе процессы сжигания топлива. В результате свободный кислород исчезает, но появляются CO_2 , H_2O , биомасса и другие кислородсодержащие соединения.

5. CO_2 потребляется организмами - фотосинтетиками, которые используют его для построения своей биомассы; излишки кислорода выделяются при этом в виде O_2 .

11.3. Круговорот углерода

Основная часть углерода аккумулирована в различных горных породах, как правило, карбонатах (CaCO_3 - мел, известняк, мрамор, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ - доломит, FeCO_3 - сидерит); она принимает участие в медленном геохимическом (большом) круговороте.

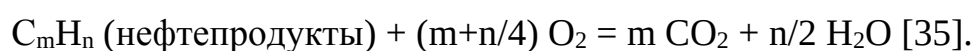
1. Малорастворимые карбонаты превращаются в хорошо растворимые карбонаты и CO_2 .
2. CO_2 вступает в малый круговорот (круговорот углекислоты).
3. CO_2 и гидрокарбонаты превращаются в малорастворимые карбонаты.

Значительно меньшая часть углерода содержится в атмосфере, гидросфере и биоте, но этот углерод значительно более мобилен и активно участвует в так называемом «малом круговороте», или круговороте углекислоты.

1. CO_2 потребляется организмами – автотрофами (фотосинтетиками и хемосинтетиками), которые используют его для построения своей биомассы ($\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$).
2. Созданное автотрофами органическое вещество частично разлагается, частично потребляется гетеротрофами; в результате этих процессов могут образовываться углекислота, растворимые гидрокарбонаты, малорастворимые карбонаты, углеродсодержащие полезные ископаемые (торф, уголь, возможно, нефть).
3. При дыхании живых организмов происходит потребление кислорода и выделение CO_2 .
4. CO_2 растворяется в воде различных водных объектов.
5. CO_2 выделяется из воды водных объектов в атмосферу.

Преобладание процесса 4 над процессом 5 или наоборот определяется физическими и химическими условиями (давлением, температурой и т. д.).

Человечество чрезвычайно активно вмешивается в круговороты углерода, главным образом в малый, используя для своих целей различные минералы и горные породы, прежде всего различные виды топлива, при сжигании которого выделяется углекислый газ. Кроме того, выделение CO_2 может происходить при химическом и биохимическом разложении компонентов топлива в атмо-, лито- или гидросфере.



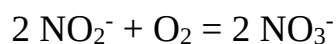
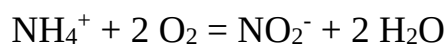
Антропогенное вмешательство в круговорот углерода приводит к всё возрастающему повышению концентрации CO_2 в атмосфере и природных водах. В свою очередь, повышение содержания в атмосфере углекислого и некоторых других газов приводит к изменению теплового режима Земли и так называемому «парниковому эффекту», который способствует глобальному потеплению и считается одной из важнейших проблем современности.

11.4. Круговорот азота

Атмосфера Земли на 78 % состоит из N_2 , но усваивать молекулярный азот непосредственно из воздуха могут только некоторые виды бактерий (в том числе клубеньковые, живущие на корнях бобовых растений). Они вовлекают N_2 в свои биохимические процессы, превращая его в аммонийный азот. В таком виде он уже может усваиваться биотой, превращаясь в азот аминокислот, являющихся структурными элементами белков, нуклеиновых кислот, пигментов и других компонентов живых существ. При разложении органического вещества азот переходит в аммиак, мочевины (карбамид),

мочевую кислоту; последние также могут трансформироваться затем в аммиак и ионы аммония.

В почве и природных водах обитают микроорганизмы, способные окислять аммиак и ионы аммония сначала до нитритов (I стадия нитрификации), потом до нитратов (II стадия нитрификации).



Существует ещё один механизм природной фиксации азота: при грозных разрядах образуются оксиды этого элемента, взаимодействующие затем с водой атмосферных осадков с образованием нитратов и нитритов (см. раздел 5.4.).

При недостатке растворённого в воде кислорода некоторые бактерии – факультативные аэробы – переходят с аэробного дыхания на анаэробное, потребляя нитраты в качестве источника вещества и энергии и выделяя излишек азота в виде N_2 ; этот процесс называется денитрификацией.

Органический азот, аммонийный азот, нитраты и нитриты могут усваиваться различными видами живых организмов. Количество усвояемого живым организмом азота заметно влияет на развитие этого организма и довольно часто играет роль лимитирующего фактора.

Существуют два важнейших пути вмешательства человеческого сообщества в круговорот азота: это использование азотсодержащих удобрений и высокотемпературное сжигание топлива, создающее благоприятные условия для окисления N_2 (см. раздел 8).

Природный круговорот и антропогенное использование различных форм азота имеет множество интересных, не всегда хорошо изученных и часто не известных широкой публике аспектов.

- ❖ Растения запасают азот в форме нитратов; накопление аммонийного азота или аммиака может привести к отравлению растения [36].

- ❖ Среди дикорастущих растений «чемпионом» по созданию запасов нитратного азота является крапива [36].
- ❖ Плата за сброс в поверхностные воды 1 тонны аммонийного азота составляет 689 рублей, а нитратный азот «стоит» всего 31 рубль за тонну. Такая разница обусловлена большей опасностью иона NH_4^+ по сравнению с NO_3^- .
- ❖ Джонатан Свифт в одной из книг про путешествия Гулливера сатирически описывал вымышленную «Академию Лагадо», где получают селитру из воздуха. Писатель смеялся напрасно: сегодня существуют технологии, позволяющие получать аммонийную селитру (NH_4NO_3) из воздуха и воды [37].

11.5. Круговорот фосфора

Фосфор содержится в земной коре и биоте в незначительных количествах (около $8 \cdot 10^{-2}$ масс. %), однако играет огромную роль в биологических процессах. Фосфор входит в состав ДНК, НАДФ и НАТФ, мозгового вещества, костей и зубов млекопитающих, активно влияет на рост растений и обмен веществ. Основной фонд фосфора сосредоточен, впрочем, не в биоте, а в минералах и горных породах (апатитах $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3]\text{OH}, \text{F}, \text{Cl}$, аналогичных по составу фосфоритах, вивианите $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$). Они нерастворимы, однако могут переходить в растворимые формы (средние фосфаты натрия, калия и аммония, кислые фосфаты различных металлов и т. д.); эти растворимые формы уже могут усваиваться бионтами и продвигаться по пищевым цепям. Ценным источником доступного фосфора является гуано - разложившийся в условиях сухого климата помёт морских птиц [20]. Фосфорсодержащие органические соединения, в том числе и входящие в состав живых организмов, постепенно претерпевают изменения с выделением продуктов разложения в окружающую среду. Эти продукты снова вступают в химические и биохимические реакции, частично снова усваиваясь живыми организмами, частично отлагаясь в виде

малорастворимых фосфатов [38]. В отличие от круговоротов кислорода, углерода и азота круговорот фосфора почти не включает газообразных соединений [39]. Развитие сельскохозяйственных растений невозможно без потребления фосфора, а изъятие их из агроэкосистем при снятии урожая приводит к потерям этого элемента; потери компенсируются внесением фосфорных удобрений. Без удобрений современное сельское хозяйство не может прокормить всё возрастающее население Земли, но при их внесении должна соблюдаться разумная дозировка. Ещё одним путем внедрения человека в круговорот фосфора является использование фосфорсодержащих компонентов в моющих средствах (см. раздел 8).

11.6. Круговорот кальция

Кальций входит в число наиболее распространённых на Земле и особенно в земной коре элементов (табл. 2 и 3). Он входит в состав важнейших минералов и горных пород (полевые шпаты, глинистые минералы, известняк, мел, мрамор и т. д.). При разрушении этих пород образуются растворимые соединения кальция, поступающие в природные воды и почвы, например:



Ионы Ca^{2+} входят в число преобладающих компонентов ионного состава воды (см. раздел 5.3.), а в водах так называемой «кальциевой группы» его содержание превалирует над содержанием всех остальных катионов воды. Растворимый кальций частично усваивается живыми организмами (входя, например, в состав костей и зубов млекопитающих, ракушек моллюсков, скелетов коралловых полипов), частично расходуется на образование малорастворимых соединений – компонентов горных пород. Примером подобного рода превращений является образование органогенных известняков – осадочных горных пород, состоящих преимущественно из карбонатных остатков животных и растительных организмов [2, 37]. Под

воздействием высоких температур и давлений известняки могут превращаться в мрамор.

10.7. Круговорот ртути

Содержание ртути в земной коре составляет всего $7 \cdot 10^{-6}$ масс. %. Химически этот металл довольно инертен, а многие его соединения малорастворимы. Как следствие, обусловленный природными причинами круговорот ртути незначителен.

Развитие промышленности привело к активному использованию ртути и её соединений в качестве электродов, катализаторов, компонента амальгам. В XIX – XX веках ртуть чрезвычайно широко использовалась в медицине; сейчас масштабы её применения в этой области заметно уменьшились. Однако широкое использование ртути и её солей повлекло за собой резкое повышение её содержания в окружающей среде; по некоторым подсчётам, нагрузка по ртути на единицу площади суши Земли в течение XX века возросла почти в 10 раз, с 0,7 до 6 г/м² [41]. Имело место несколько экологических катастроф, связанных с применением ртути; самой знаменитой из них стало загрязнение метилртутью (CH₃Hg) вод залива Минамата [7]. Ртуть обладает способностью концентрироваться в пищевых цепях, благодаря чему в организмах местных рыб накапливалось до 50 – 200 мг Hg и эти рыбы уже не могли нормально плавать. Употребление отравленной рыбы в пищу стоило жизни более чем двум сотням людей, ещё около 1000 заболело. Правительство Японии было вынуждено организовать удаление ила со дна бухты Минамата и принять законы, защищающие окружающую среду от попадания в неё техногенных отходов [8]. В течение 45 лет ПО «Карбид» сбрасывало сточные воды, загрязнённые ионами двухвалентной ртути, в реку Нуру; экологической катастрофы удалось избежать благодаря присутствию на дне реки золы от сжигания Карагандинского каменного угля, поглотившей ртуть [41]. Массовое

отравление людей зерном, протравленным солями ртути, произошло в Ираке; пострадало 6530 человек, 435 из них умерло [8]. В Иркутской области, под территорией цеха электролиза ОАО «Усольехимпром» на глубине 10 – 15 метров локализовано около 500 т Hg [42]. Рассматриваются варианты её вычерпывания или герметизации так называемым «глиняным замком».

В окружающей среде, в том числе и гидросфере, ртуть может существовать в элементарном виде (жидкость и пары), в виде катионов Hg^{2+} или Hg_2^{2+} , анионных комплексов HgX_m^{n-} , где X – органический или неорганический лиганд, малорастворимых соединений (например, оксида Hg_2O), ртутьорганических соединений. Всё это разнообразие форм распределяется между водой, биотой, коллоидными и взвешенными частицами и донными осадками [43, 44].

Считается, что в живом организме (в том числе и человеческом) токсическое действие ртути в значительной степени обусловлено взаимодействием с сульфгидрильными (тиольными, - SH) группами белков, в том числе энзимов, отвечающих за работу центральной нервной системы. Поэтому ртутное отравление проявляется в нарушении работы рук и ног, судорогах, головокружениях, чередовании периодов нервного возбуждения и апатии. Для эффективного извлечения ионов этого металла можно использовать соединения, содержащие сульфидную серу, и иониты с тиольными функциональными группами [24, 8].

Вопросы для самоконтроля:

1. *Какие процессы обеспечивают образование и расходование кислорода на Земле?*
2. *Как влияет человеческая деятельность на круговорот углерода?*
3. *Как влияет человеческая деятельность на круговорот азота?*
4. *Какие формы азота могут усваиваться биотой?*
5. *Какие антропогенные причины обуславливают поступление ртути в гидросферу?*

Библиографический список

1. Стадницкий Г. В., Родионов А. И. Экология. - СПб.: Химия, 2007. – 240 с.
2. Короновский Н. В., Ясаманов Н. А. Геология. - М.: Изд. центр «Академия», 2007. – 448 с.
3. Михайлов В. Н., Добровольский А. Д., Добролюбов С. А. Гидрология.- М.: Высшая школа, 2007. – 463 с.
4. Догановский А. М., Малинин В. Н. Гидросфера Земли. - СПб.: Гидрометеиздат, 2004. – 625 с.
5. Физическая химия/под ред. акад. Б. П. Никольского. - Л.: Химия, 1987. – 880 с.
6. Краткий справочник физико-химических величин/под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. - Л.: Химия, 1967. -184 с.
7. Вольф И. В. Химия окружающей среды. - СПб.: СПбГТУРП, 2006. – 126 с.
8. Лейкин Ю. А. Основы экологического нормирования. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. – 396 с.
9. Гридяева Е. С. и др. УФ-спектроскопическое исследование состава гумусовых веществ //Сорбционные и хроматографические процессы, 2006. Т. 6, вып. 3. - С. 478 – 485.
10. Дягилева А. Б., Лоренцсон А. В, Чернобережский Ю. М. Химия окружающей среды. - СПб.: СПб ГТУ РП, 2009. – 58 с.
11. [http: //www.priroda.su/item/1323](http://www.priroda.su/item/1323)
12. Справочник по очистке природных и сточных вод/Л. Л. Пааль и др. - М.: Высшая школа, 1994. – 336 с.
13. Рекомендации по расчёту систем сбора, отведения и очистки поверхностного стока с селитебных территорий, площадок предприятий и определению условий выпуска его в водные объекты. - М.: ФГУП «НИИ ВОДГЕО», 2006. – 60 с.
14. Канализация населённых мест и промышленных предприятий/под общей ред. В. Н. Самохина. - М.: Стройиздат, 1981. – 639 с.

15. Кривошеин Д. А. и др. Инженерная защита поверхностных вод от промышленных стоков. - М.: Высшая школа, 2008. – 344 с.
16. Бескид П. П., Дурягина Е. Г., Фрумин Г. Т. Цикл нефтяного загрязнения от попадания в морскую среду до удаления // Экологическая химия, 2011. Вып. 2. - С. 74 – 83.
17. Макаров В. М. и др. Рациональное использование и очистка воды на машиностроительных предприятиях. - М.: Машиностроение, 1988. – 272 с.
18. http://otherreferats.allbest.ru/chemistry/00177728_0.html
19. Садовникова Л. К., Орлов Д. С., Лозановская И. Н. Экология и охрана окружающей среды при химическом загрязнении. - М.: Высшая школа, 2006. – 334 с.
20. Реймерс Н. Ф. Природопользование. - М.: Мысль, 1990. – 638 с.
21. Аджиенко В. Е. Очистка поверхностных водных объектов от донных отложений: причины заиливания и экономика проблемы // Вода: химия и экология, 2010. Вып. 3. - С. 26 – 36.
22. Синякова М. А. Извлечение ионов токсичных металлов из водных растворов различными катионитами: дисс. канд. хим. наук. - СПб.: СПб ГТУ РП, 1999. – 121 с.
23. Блинов Л. Н. Краткий словарь-справочник «Химия, экология, безопасность жизнедеятельности (химические элементы)». - СПб, 1999. – 27 с.
24. Вредные вещества в промышленности. В 2-х т./под общей ред. проф. В. Н. Лазарева. Т. II. Неорганические и элементоорганические соединения. - М. –Л.: Химия, 1965. – 620 с.
25. Печенюк С. И. Сорбция анионов на оксигидроксидах металлов (обзор) // Сорбционные и хроматографические процессы, 2008. Т. 8, вып. 3. - С. 380 – 429.
26. Очистка и рекуперация промышленных выбросов/под общ. ред. проф. В. Ф. Максимова и проф. И. В. Вольфа. - М.: Лесная промышленность, 1989. – 416 с.

27. Ложниченко О. В., Волкова И. В., Зайцев В. Ф. Экологическая химия. - М.: Академия, 2008. – 272 с.
28. Вольф И. В., Ткаченко Н. И. Химия и микробиология природных и сточных вод. - Л., 1973. - 238 с.
29. Вольф И. В. Гидрология. - СПб.: СПбГТУ РП, 2004. – 64 с.
30. <http://ru.wikipedia.org/wiki/>
31. <http://www.bibliotekar.ru/znak/1091-11.htm>
32. Бобович Б. Б., Девяткин В. В. Переработка отходов производства и потребления. - М.: Интермет инжиниринг, 2000. – 496 с.
33. Макашов С. Э., Потапов А. А. Численное моделирование влияния аварийного затопления соляного рудника БКПРУ-1 на миграцию рассолов в надслоевом комплексе пород //Естественные и технические науки, 2012, № 2. - С. 201 – 205.
34. Виноградов А. П. Воздействие человека на атмосферу //Химия и жизнь, 1972, № 11.- С. 22 -26.
35. Кузьмин В. В., Болдырев К. А. Гидрохимические аспекты миграции растворённых нефтепродуктов в подземных водах//Водоснабжение и санитарная техника, 2009, № 2. - С. 44 – 48.
36. Волкова Е. Н. Способы регулирования азотного питания овощных культур с целью управления качеством продукции: автореф. дисс. д-ра с.-х. наук. – СПб.: СПбАгрУ, 2002.- 39 с.
37. Популярная библиотека химических элементов/под ред. В. В. Станцо и М. Б. Черненко. Т. I. - М.: Наука, 1977. - 568 с.
38. <http://biofile.ru/geo/106.html>
39. <http://ru.wikipedia.org>
40. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I – IV групп /под ред. В. А. Филова и др. - Л.: Химия, 1988. – 512 с.
41. Прудников М. К., Синякова М. А., Карманова Л. А. Равновесие и кинетика взаимодействия золы Карагандинского угля с растворами солей металлов // Экологическая химия, 2012. Т. 21. Вып. 1. - С. 53 – 62.

42. <http://flb.ru/infoprint/13443.html>
43. Барыгина В. В., Арефьева А. С., Зацепина О. В. Роль ртути в процессах жизнедеятельности человека и млекопитающих // Экологическая химия, 2009. Вып. 4. - С. 189 – 201.
44. Прокофьев А. К. Химические формы ртути, кадмия и цинка в природных водных средах // Успехи химии, 1981. Вып. 1. - С. 54 – 67.