

О.А. Алейкин

ОСНОВЫ
ГИДРОХИМИИ

инт. алески
О. А. АЛЕКИН

член-корреспондент
Академии наук СССР

ОСНОВЫ ГИДРОХИМИИ

ДОПУЩЕНО

ГЛАВНЫМ УПРАВЛЕНИЕМ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
МИНИСТЕРСТВА КУЛЬТУРЫ СССР В КАЧЕСТВЕ УЧЕБ-
НОГО ПОСОБИЯ ДЛЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ



ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО

ЛЕНИНГРАД • 1953

АННОТАЦИЯ

В книге изложены основные сведения о химическом составе природных вод, его происхождении, процессах, совершающихся в водах, условиях существования отдельных компонентов в растворе. Приводится гидрохимическая характеристика различных водных объектов — подземных вод, рек, озер, морей. Рассмотрено практическое значение сведений о химическом составе воды для водоснабжения, орошения, характеристики агрессивности воды и др.

Книга предназначена в качестве учебного пособия для вузов, подготавливающих гидрологов, гидрогеологов, гидробиологов и др.; она также может служить пособием для научных и инженерно-технических работников, деятельность которых связана с изучением природных вод.

Редактор М. К. Шатилина.

Техн. редактор М. И. Брайнина.

Корректоры М. П. Бушева, Р. В. Гросман и Ф. И. Межиковская.

Сдано в набор 6/XI 1953 г. Подписано к печати 8/XII 1953 г. Изд. № 41. Индекс УГ-Л-41. Бумага 60×92¹/₁₆. Бум. л. 9,25 + 1 вкл. Печ. л. 18,75. Печ. зн. в 1 бум. л. 86 950. Уч.-изд. л. 20,65. Тираж 5 000 экз. М-46089. Гидрометеиздат, г. Ленинград. 1953 г. Заказ № 1363. Цена 9 руб. 25 коп.

2-я типо-литография Гидрометеиздата, Ленинград, Прачечный пер., д. 6.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Предисловие	5
Глава I. Введение	7
1. Гидрохимия и ее значение	7
2. Краткие сведения из истории развития гидрохимии	11
Глава II. Свойства воды как растворителя	15
1. Состав воды	15
2. Особенности строения молекулы воды	19
3. Растворимость твердых веществ	22
4. Растворимость газов	29
5. Форма выражения концентрации веществ в растворе	31
6. Ионное равновесие в растворе	33
7. Закон действия масс	35
8. Произведение растворимости	39
9. Расчеты с учетом активности	41
Глава III. Химический состав природных вод	44
1. Сложность химического состава природных вод	44
2. Общие условия формирования химического состава природных вод	46
3. Растворенные газы	58
4. Концентрация ионов водорода	63
5. Главнейшие ионы природной воды	68
6. Биогенные вещества	81
7. Микроэлементы	88
8. Органическое вещество в природной воде	91
Глава IV. Методы гидрохимического исследования	100
1. Основные положения гидрохимического изучения водоемов	100
2. Способы выражения химического состава при анализе воды	102
3. Классификация вод по их химическому составу	106
4. Приемы наглядного изображения результатов химического анализа воды	110
5. Общие представления о химическом анализе воды	115
Глава V. Химический состав атмосферных осадков	120
Глава VI. Химический состав подземных вод	126
1. Общая характеристика условий формирования	126
2. Воды верхней зоны	131
3. Пластовые воды	141
4. Минеральные воды	148
5. Воды специфического состава	159
Глава VII. Химия речных вод	161
1. Общая характеристика	161
2. Режим главнейших ионов	161
3. Режим биогенных веществ	172

	Стр
4. Режим органического вещества	174
5. Режим растворенных газов и ионов водорода	176
6. Неоднородность химического состава воды в реках	178
7. Гидрохимическая характеристика рек территории СССР	182
8. Сток растворенных веществ	190
Глава VIII. Химия озерных вод	198
1. Особенности формирования химического состава воды озер	198
2. Пресные и солоноватые озера	201
3. Водохранилища	212
Особенности гидрохимического режима водохранилищ	212
Прогнозы химического состава воды водохранилищ	222
4. Соляные озера	228
Общие сведения	228
Озера морского происхождения	231
Континентальные озера	233
Глава IX. Химия морских вод	240
1. Главнейшие ионы	241
2. Соленость морской воды	245
3. Химические процессы, совершающиеся в океане	250
4. Ионы, содержащиеся в малых количествах	253
Микроэлементы	259
5. Растворенные газы	261
6. Внутренние моря	267
Глава X. Значение химического состава воды при практическом ее использовании	274
1. Вода для хозяйственно-бытовых целей	274
2. Вода для промышленно-технических целей	281
3. Агрессивное действие воды на бетон	284
4. Вода для орошения почв	287
5. Биологические процессы в природных водах	289
6. Поисковое значение химического состава воды	292
Литература	294

ПРЕДИСЛОВИЕ

Гидрохимия — химия природных вод — как научная дисциплина сформировалась сравнительно недавно. Выделению ее в самостоятельную научную дисциплину способствовал быстрый рост ряда наук — химии, геохимии, гидрологии, почвоведения, биологии и др., плодотворное развитие которых связано с изучением химии растворов.

Этому выделению способствовало также возросшее значение сведений о химическом составе природных вод для народного хозяйства (водоснабжения, орошения, рыбного хозяйства, гидротехнического строительства и пр.).

Значение химического состава воды особенно возрастает в современных условиях. Переустройство речной сети, гидротехническое использование озер, строительство каналов и больших водохранилищ требуют более углубленного изучения водных объектов и закономерностей, определяющих их режим. Среди различных проблем, разрабатываемых советской наукой, существенное место занимают вопросы, связанные с химией природных вод. Без предварительного изучения химического состава воды не может быть проведено ни одно большое современное гидротехническое строительство.

Быстрое и рациональное решение гидрохимических вопросов зависит не только от наличия сведений о составе природных вод, но и от общего уровня наших знаний о гидрохимических процессах, совершающихся в водоемах. Достаточно глубокое научное исследование невозможно без изучения генетической стороны гидрохимических явлений и взаимосвязи химического состава воды с окружающей средой. Химический состав природных вод находится в тесной взаимосвязи с общим комплексом физико-географических условий, в связи с чем его можно считать элементом географического ландшафта. Поэтому одной из основных задач современной гидрохимии является установление генетических зависимостей между химическим составом воды и явлениями, определяющими его характер. Выяснение специфических условий формирования химического состава природных вод не только обогащает знания о его генезисе, но и создает перспективу научного предвидения химического облика еще не исследованных водных объектов. Это позволит значительно сокращать

объем гидрохимических исследований для различного рода строительства, а иногда и полностью их исключать.

В настоящее время гидрохимия в том или ином объеме включена в программы всех специальных учебных заведений СССР, в которых преподаются дисциплины, связанные с вопросами хозяйственного использования воды.

В виде специального курса гидрохимия изучается в гидрометеорологических институтах, техникумах и на географических, почвенно-биологических и других факультетах университетов. В качестве разделов специальных курсов она изучается в транспортных, строительных, мелиоративных и других высших учебных заведениях.

Данная книга может служить в качестве учебного пособия при изучении гидрохимии в высших учебных заведениях, готовящих гидрологов, гидрогеологов, океанологов, гидробиологов и других специалистов. В ней приводятся общие сведения о химическом составе природных вод, основных закономерностях его формирования, специфических гидрохимических особенностях отдельных водоемов, а также рассматриваются общие задачи гидрохимических исследований.

В таком кратком изложении предмета гидрохимии, конечно, не представляется возможным охватить все многообразие химического состава природных вод, в результате чего приводимые характеристики территорий или отдельных водоемов являются лишь иллюстрацией к рассматриваемым общим положениям. В этом аспекте книга может рассматриваться как курс общей гидрохимии, в отличие от региональной гидрохимии, составление которой является делом будущего.

В основу содержания данной книги положена ранее опубликованная работа автора „Общая гидрохимия“, которая подверглась значительной переработке.

Книга рассчитана на читателя, знакомого с основами гидрологии, а также химии в объеме вуза, однако важность представления механизма процессов, происходящих в растворе, заставила включить некоторые элементарные сведения из теории водных растворов (особенно о химическом равновесии). Более подробно теория растворов рассматривается в специальных курсах физической и коллоидной химии.

Важнейшей задачей изучающего гидрохимию должно быть не механическое запоминание количественных характеристик, а логическое познание химических процессов, происходящих в природных водах. Только в результате такого изучения можно на основе учета условий окружающей среды и гидрологических особенностей того или иного водоема решать конкретные гидрохимические вопросы.

Автор горячо благодарит С. А. Шукарева, П. П. Воронкова и М. Г. Валишко, сделавших в процессе издания этой книги ряд ценных замечаний.

ГЛАВА I

ВВЕДЕНИЕ

1. Гидрохимия и ее значение

Вода является одним из наиболее распространенных и важнейших веществ на Земле, одним из весьма существенных факторов, определяющих многие превращения на земной поверхности. Воде принадлежит важнейшая роль в создании климатов. Она является неперенным условием жизни на Земле. Именно в воде развилась вначале жизнь и без нее не было бы растительности, животных и микроорганизмов.

Человек широко использует воду в своей практической деятельности: реки и озера — для транспорта, рыбоводства, водоснабжения и орошения; моря — для транспорта и рыбного промысла; подземные воды — для водоснабжения.

В нашу социалистическую эпоху возникают и решаются обширные проблемы комплексного использования водных объектов. Большие работы проводятся с целью использования водных ресурсов для получения электроэнергии, развития транспорта, обводнения и орошения засушливых районов.

В природных условиях вода не встречается в химически чистом состоянии. В результате постоянного соприкосновения с различными веществами она представляет собою раствор, часто весьма сложного состава. Именно способность воды растворять различные вещества определяет ее особую роль в преобразовании облика Земли, в существовании жизни на ней.

При участии воды происходят процессы химического выветривания и разрушения коренных изверженных пород и создаются различные обломочные породы, слагающие верхние слои литосферы. Вода участвует в образовании, разложении и изменении состава различных минералов. Вследствие растворения водой сравнительно легко растворимых веществ разрушаются мощные отложения осадочных пород, образуются карсты. В результате взаимодействия воды с почвами создается многообразие почв.

Следствием растворяющей способности воды является перенос огромного количества веществ на весьма большие расстояния, причем их переотложение обуславливает образование вторичных осадочных пород, а при соответствующих условиях — засоление грунтов и почв. В результате этого происходит

перераспределение солей на поверхности Земли и частичное накопление их в засушливых областях, чем создаются специфические черты географического ландшафта. Вынос реками растворенных веществ в моря создает условия для образования мощных залежей осадочных морских пород.

В составе растворенных веществ природные воды содержат ионы и газы, без которых не могла бы существовать жизнь в водоемах. В этом отношении природную воду можно сравнить с почвой, плодородие которой зависит от наличия в ней питательных веществ (соединений азота, фосфора, калия и др.). Без этих растворенных веществ водоемы были бы мертвы: в них не было бы водной растительности, животных и рыб.

Химический состав воды определяет физические ее свойства и характер протекающих в ней процессов: температуру ее замерзания, величину испарения, плотность, цвет, прозрачность, фильтрационную способность и пр. Велико и в практическом отношении значение химического состава воды. Его необходимо учитывать при использовании водных объектов для всех видов водоснабжения (бытового, технического и транспортного). При строительстве гидротехнических сооружений необходимо знать химический состав воды для того, чтобы принять предупредительные меры против коррозии бетона водой. Химический состав воды определяет качество воды, применяемой для орошения; от него зависит продуктивность водоемов, учитываемая при рыборазведении и т. п. Во многих случаях химический состав воды является решающей характеристикой, определяющей как возможность использования того или иного водного объекта для хозяйственных нужд, так и необходимость мероприятий для улучшения качества воды.

В настоящее время практикой выдвигается для решения ряд вопросов гидрохимического характера. К ним относятся явления взаимодействия воды в засушливых областях с почвогрунтами различной степени засоленности, прогноз качества воды и гидрохимического режима проектируемых водохранилищ, прудов и каналов, а также преобразуемых водоемов и многие другие.

Гидрохимические сведения также необходимы и при решении некоторых вопросов, возникающих в ряде смежных дисциплин, изучающих водоемы. Так, например, использование в гидрологии сведений о неоднородности химического состава воды в водоемах облегчает решение вопросов происхождения воды. Без применения гидрохимических сведений в гидрологии трудно было бы выяснить происхождение вод того или иного водоносного горизонта. В океанологии эти сведения помогают устанавливать происхождение морских течений. Изучение распределения химического состава воды в морях и озерах дает возможность выяснять глубину перемешивания, вызываемого волнением и конвекцией. Химический состав грунтовых вод,

питающих реки и озера, нередко позволяет установить характер и интенсивность подземного питания. Существенную роль играет химический состав воды при изучении явлений фильтрации воды сквозь горные породы, перемычки, плотины.

При исследовании источников минеральных вод и соляных озер химический состав воды полностью определяет их практическое значение, и, естественно, изучение химического состава воды в этих случаях является основной задачей.

Велико значение химического состава природных вод и в области геохимии, поскольку гидротермальные и гипергенные процессы в большой мере обусловлены составом водных растворов. При этом устанавливается, что миграция элементов и динамика химических соединений в земной коре целиком связаны с жидкой фазой.

Изучение химического состава воды является неотъемлемой частью всякого гидробиологического исследования, так как без его учета невозможно достаточно глубокое познание среды, в которой развиваются жизненные процессы. Познание гидрохимических процессов необходимо также для почвоведения, геологии и целого ряда других наук, тем или иным путем связанных с изучением гидросферы. Как видим, без соответствующего развития гидрохимии была бы затруднена плодотворная работа в области указанных дисциплин.

Все вышеизложенное определило необходимость выделения специальной научной дисциплины, занимающейся изучением химического состава природных вод. Такой научной дисциплиной, изучающей химический состав природных вод и его изменения во времени и пространстве в причинной взаимосвязи с физическими процессами, протекающими в окружающей среде, является гидрохимия, или химия природных вод.

Гидрохимия является частью более обширной науки о химии земной коры — геохимии. Областью гидрохимии являются водные растворы. Поскольку химические процессы, совершающиеся в растворах, протекают несоизмеримо быстрее, чем в твердых минералах, основной задачей гидрохимии является изучение динамики химического состава, т. е. процессов его формирования и гидрохимического режима водоемов. При гидрохимическом изучении конкретных водных объектов, например рек, озер, водохранилищ, химический состав воды нельзя рассматривать оторванно от географической среды и, в частности, от гидрологических условий. Природа характерна взаимосвязанностью всех процессов, и достаточно полное познание всего явления или объекта возможно только во взаимосвязи, существующей между физическими, химическими и биологическими процессами, т. е. при одновременном изучении различных видов движения материи. Поэтому изучение конкретных объектов в природе осуществляется обычно рядом смежных научных дисциплин. Так, при

изучении водных объектов, являющихся частью географической среды, гидрохимия входит как составная часть в науку о природных водах — гидрологию. Такое тесное взаимопроникновение научных дисциплин, возникающих на грани сопредельных наук, является вполне естественным.

Выделение гидрохимии в самостоятельную научную дисциплину тормозилось в прошлом особым значением воды в практической деятельности человека, в результате чего вода изучалась различными науками, при этом каждой со своих позиций: „Вся научная работа, связанная с разнообразными практическими заданиями, шла одна от другой независимо, производилась специалистами, зачастую не знавшими о смежной работе в других науках.

Химия минеральных вод и грязей тесно связана с врачебной практикой — с бальнеологией; изучение пресной воды — рек, озер, источников, грунтовых и пластовых вод — является уделом гидрологов и гигиенистов; изучение морской воды составляет задачу океанографов; исследование химии вод почвенных, ирригационных, напорных, пластовых, вод орошения занимает внимание специалистов, далеких от перечисленных, — инженеров и техников, почвоведов и агрономов.

Благодаря этому гидрохимия и минералогия вод, как целое, сложились медленно, подходили к единому охвату природных вод круглым путем“. (В. И. Вернадский. История природных вод, т. II, стр. 205).

Особое значение воды для жизненных процессов и изучение ее различными научными и прикладными дисциплинами затрудняет четкое разграничение задач гидрохимии от задач сопредельных дисциплин. Поэтому гидрохимию как самостоятельную научную дисциплину приходится подразделять на части, соотнося ее со смежными научными дисциплинами и областями хозяйственного использования воды.

В современном состоянии гидрохимию можно подразделить на ряд разделов.

Первый раздел охватывает область изучения воды как растворителя сложного химического комплекса, каким является земная кора. Этот раздел, представляющий по существу часть общей химии, является не сущностью гидрохимии, а лишь теоретическим ее фундаментом, необходимым для познания химических явлений, совершающихся в воде в природных условиях.

Второй раздел рассматривает процесс формирования химического состава природных вод и его метаморфизацию. Сопредельными с гидрохимией являются науки: геология, гидрогеология, гидрология, минералогия, почвоведение, климатология и др. Этот раздел гидрохимии наиболее близок к геохимии.

Третий раздел объединяет вопросы, относящиеся к методологии и методике гидрохимии, как, например, направленность

гидрохимических исследований водоемов, способы и техника химического анализа и т. п. Этот раздел является частью аналитической химии, касающейся анализа водных растворов, встречающихся в природных условиях.

Четвертый раздел представляет дальнейшее развитие второго раздела: в нем рассматривается химический состав определенных видов водоемов — атмосферных вод, болот, рек, озер, искусственных водоемов, подземных вод и морей. Основное направление этого раздела — изучение гидрохимического режима водоемов и его связь с физико-географическими условиями и биологическими процессами. Поэтому здесь гидрохимия тесно комплексирована с гидрологическими дисциплинами: потамологией, лимнологией, океанологией и в значительной мере с геологией, гидрогеологией, гидробиологией и климатологией.

Пятый раздел рассматривает вопросы, связанные с использованием сведений о химическом составе воды непосредственно для практических целей, как, например, для оценки питьевой воды, для промышленно-технических надобностей, для предохранения строительных материалов от коррозии и т. п. Данный раздел тесно соприкасается с соответствующими прикладными дисциплинами: водоснабжением, технологией воды, строительным делом и др.

2. Краткие сведения из истории развития гидрохимии

Изучение химического состава природных вод началось давно и постепенно углублялось в соответствии с запросами практики и развитием смежных наук. Однако зарождение гидрохимии как научной дисциплины и процесс ее оформления в самостоятельную научную дисциплину осуществились сравнительно недавно, чему в большой степени способствовали работы советских гидрохимиков.

Сведения о сложности состава природных вод были известны еще в период алхимии, однако соответственно развитию производительных сил и уровню науки того времени они были весьма ограничены. Химия того времени еще не имела разработанных методов количественного анализа; сведения о химическом составе природных вод были весьма скудны и обычно ограничивались характеристикой вкусовых качеств.

Углубленное изучение химического состава природных вод несомненно связано с работами великого русского ученого М. В. Ломоносова (1711—1765).

М. В. Ломоносов может по праву считаться первым русским геохимиком и гидрохимиком. Он не ограничивался изучением искусственных растворов, его пылкий ум стремился познать химические процессы, совершающиеся в природе. В своей работе „О слоях земных“ он указывает на круговорот раство-

ренных солей в литосфере: „Отрешись не лъзя, что пресные и дождевые и речные воды не мало рассолу из ключей и горных солей в моря вводят. Однако сие ничто иное есть, как возвращение в море того, что из него прежде взято“.

В той же работе он с исключительной ясностью формулирует важнейшее положение о распределении солей на поверхности земли в зависимости от увлажненности местности: „Отрешись не лъзя, что песок и другие некоторые материи, кои уже во время морской солености произошли в натуре, могли соль из себя потерять промывкою от верхних вод, то есть речных и дождевых“.

Учение М. В. Ломоносова о природных водах как о сложном растворе, состав которого своим происхождением обязан окружающей среде, о переносе растворенных солей в процессе круговорота воды, о химическом составе воды как средстве распознавания состава недр и о многом другом — значительно определило позднейшие открытия в области геохимии.

Развитие в России в конце XVIII века обрабатывающей промышленности, в первую очередь горнозаводской, и усиление торговых связей с заграницей стимулировали изучение естественных ресурсов страны. Под общим влиянием естественно-философских идей М. В. Ломоносова Российской Академией наук был осуществлен ряд широких исследований.

Научные экспедиции, проведенные на огромных пространствах Европейской России, Сибири и Кавказа и собравшие богатейшие материалы по географии, геологии и гидрографии, дали и первые сведения о химии воды рек, озер и подземных вод нашей страны [экспедиции русских ученых И. И. Лепехина (1768—1772), П. С. Палласа (1768—1773), И. Г. Гмелина (1768—1774), Н. Я. Озерецковского (1785, 1805, 1814) и др.]

В этот же период за границей Р. Бойлем, Т. Бергманом, Блэком и А. Лавуазье изучался химический состав морской воды и минеральных источников и создавалась классификация последних. В то же время устанавливается постоянство химического состава морской воды, подтвержденное позднее, в XIX веке, Т. Томсоном, Г. Фогелем, И. Форхаммером и русскими экспедициями О. Е. Коцебу, Э. К. Ленца и И. Ф. Крузенштерна. Реки изучались Г. Сент-Клер-Девилем (1848), Е. Пелиго (1811—1890) и др.

Методы химического анализа воды разрабатывались при исследовании минеральных вод русским академиком А. Н. Шерером (в начале XIX века), а также Фрезениусом в Германии. Большое значение для развития гидрохимии в то время имело применение минеральных вод в лечебных целях, что создавало необходимость определения их химического состава. Начиная с этого периода и были выполнены многочисленные химические анализы природных вод. Следует особо отметить исследования минеральных вод на Кавказе, проведенные в середине XIX века

русским ученым Фоминым, работы К. К. Клауса, изучавшего Сергеевские минеральные воды, а также работы Гесса, Вериги и Орлова.

Бурное развитие науки во второй половине XIX века, вызванное общим подъемом промышленного производства, отразилось и на развитии познаний химического состава природных вод. В связи с развитием техники в XIX и в начале XX века возникла необходимость изучения химического состава воды, используемой в различных технологических процессах и в паросиловых установках, что значительно способствовало изучению химии природных вод. Кроме того, большое значение химического состава воды для органического мира заставило ботаников, а позже почвоведов, гидробиологов и рыбоводов уделить большое внимание его изучению. Наконец, развитию гидрохимии способствовали успехи в области геохимии, гидрологии, гидрогеологии и химических дисциплин (неорганической, аналитической, физической и коллоидной химии). Работы в области этих наук, близко соприкасающихся с изучением воды и водных растворов, позволили накопить обширный теоретический материал по химии природных вод.

В развитии знаний о водных растворах громадную роль в мировой науке сыграла русская химическая школа в лице Д. И. Менделеева, И. А. Каблукова, Н. С. Курнакова, А. А. Яковкина, В. А. Кистяковского и многих других.

Многочисленные исследования химического состава природных вод, проведенные в XX веке и давшие особенно богатый материал, определили необходимость выделения гидрохимии в самостоятельную научную дисциплину.

Великая Октябрьская социалистическая революция открывала новый, качественно отличный этап в развитии науки, в частности гидрохимии. Глубочайшие социальные перемены и небывало-быстрый рост производительных сил изменили формы организации и методы научной работы. Распыленность, стихийность и разобщенность, свойственные научной работе в условиях капитализма, сменились плановым, целеустремленным использованием всех сил и средств науки для развития страны социализма.

Все это создало особо благоприятные условия для развития науки в СССР, а успехи, достигнутые в области гидрохимии советскими учеными, сыграли решающую роль в оформлении ее в самостоятельную научную дисциплину.

В СССР в 1921 г. впервые в мире был создан Гидрохимический институт (в 1938 г. перешедший в систему Академии наук СССР).

Институт, которым на протяжении ряда лет руководил П. А. Кашинский, издавал единственный в мире печатный гидрохимический орган — „Гидрохимические материалы“ и разрабатывал методику анализа воды и грязей.

В СССР в ряде высших учебных заведений и техникумов введено чтение самостоятельного курса гидрохимии и издаются учебные пособия для систематического изучения основ гидрохимии.

Ни в одной стране нет такого широкого планового развития гидрохимических исследований, как в СССР. Уже с 1936 г. в системе Главного управления гидрометслужбы (ГУГМС) проводится систематическое стационарное изучение химического состава речных, озерных и морских вод Советского Союза.

Большое значение имеют работы в области гидрохимии, проведенные Государственным гидрологическим институтом ГУГМС. Его широкие гидрохимические исследования морей, озер, рек и подземных вод, а также работы по методике химического анализа воды внесли существенный вклад в теоретические основы гидрохимии и создали необходимые предпосылки для установления общего ее направления как научной дисциплины, для разработки основных вопросов и обобщения накопившихся сведений (О. А. Алекин и П. П. Воронков).

Весьма существенное значение для развития гидрохимии как в области химического анализа воды, так и в области изучения химии водоемов имеют работы, проведенные Всесоюзным научно-исследовательским институтом рыбного хозяйства и океанографии и Центральным санитарным институтом им. Эрисмана (С. В. Бруевич, С. М. Драчев и Б. А. Скопинцев).

Широкое изучение распространения химических элементов в гидросфере было проведено Лабораторией биогеохимических проблем Академии наук СССР, переименованной в Институт геохимии и аналитической химии им. академика В. И. Вернадского (В. И. Вернадский и А. П. Виноградов). Созданная В. И. Вернадским классификация природных вод является непревзойденным по глубине и размаху обобщением, устанавливающим зависимость химического состава воды от сложного комплекса физических и географических условий.

Изучением химии моря в настоящее время занимаются недавно созданные соответствующие лаборатории Института океанологии Академии наук СССР и Государственного океанографического института.

Обширные работы по исследованию соляных озер и разработке методов их изучения были проведены в Институте физико-химического анализа, Соляной лаборатории Академии наук СССР, Институте общей и неорганической химии им. академика Н. С. Курнакова и Институте галлургии. Советская школа солевиков под руководством академика Н. С. Курнакова разработала основы физико-химического анализа, облегчающего изучение сложных равновесий солей, и применила его при исследовании соляных озер (Г. Г. Уразов, С. Ф. Жемчужный, А. Г. Бергман, М. Г. Валяшко, В. И. Николаев, А. В. Николаев).

Большое значение для развития теоретических положений в области гидрохимии имеют работы С. А. Щукарева по изучению изменений солевого состава минеральных озер и подземных вод, проведенные в Центральном институте курортологии, позволившие ему развить и обосновать стройную коллоидно-химическую теорию соляных озер.

Следует отметить большое значение работ по изучению годичного и суточного гидрохимического режимов, проведенных Байкальской лимнологической станцией Академии наук СССР. С именем ее директора Г. Ю. Верещагина связана популяризация и внедрение в экспедиционную практику простейших методов химического анализа воды.

Весьма ценным было широкое изучение баланса гидрохимических ингредиентов в озерах, проводившееся Коссинской станцией под руководством Л. Л. Россоломо.

Следует также отметить обобщения в области химического состава природных вод и генетической зависимости его от физико-географических условий, сделанные В. А. Сулиным.

Большое значение имеют гидрохимические исследования, проведенные Институтом водоснабжения, канализации, гидрохимических сооружений и инженерной гидрогеологии (Водгео), Зоологическим институтом Академии наук СССР, Гидробиологическим институтом и Институтом геологии Академии наук УССР, различными университетами, институтами курортологии и многими другими научными и хозяйственными организациями.

В области изучения химии подземных вод большую роль сыграли работы, проведенные Всесоюзным геологическим институтом (ВСЕГЕИ), Лабораторией гидрогеологических проблем им. академика Ф. П. Саваренского, Нефтяным институтом им. академика И. М. Губкина и другими учреждениями. С гидрохимическим исследованием подземных вод связаны имена таких гидрогеологов как Ф. П. Саваренский, Н. Н. Славянов, Н. И. Толстихин, А. С. Уклонский, А. И. Дзенс-Литовский.

Новые проблемы, возникающие в настоящее время перед советской наукой, выдвигают и в области гидрохимии ряд сложных задач, выполнение которых обеспечивает дальнейший рост гидрохимии как научной дисциплины.

ГЛАВА II

СВОЙСТВА ВОДЫ КАК РАСТВОРИТЕЛЯ

1. Состав воды

Первой химической формулой, с которой встречается приступающий к изучению химии, обычно является формула воды — H_2O . Эта формула легко запоминается, при этом состав воды и строение ее молекулы, по сравнению с прочими химическими

соединениями, кажутся наиболее простыми. Между тем это первоначальное представление далеко не соответствует действительности.

Современные достижения в области химии показывают, что вода на самом деле более сложна, и химическую природу ее до сих пор еще нельзя считать окончательно выясненной. Прежде всего, не все молекулы воды являются одинаковыми. Если бы мы могли взвесить отдельные молекулы, то убедились бы в том, что наряду с обычными, имеющими молекулярный вес 18, часть молекул имеет вес 19, 20, 21 и даже 22. Это происходит потому, что некоторые молекулы воды составлены не из обычных атомов кислорода и водорода, имеющих атомный вес 16 и 1, а из атомов более тяжелых.

В 1932 г. было установлено, что, помимо атомов с атомным весом 16, кислород имеет еще атомы с весом 17 и 18, или, как теперь принято обозначать, O^{17} и O^{18} . Такие атомы одного и того же элемента называются изотопами¹. Количество „тяжелых“ атомов в смеси атомов кислорода очень невелико и определяется следующим соотношением: $O^{16}:O^{18}:O^{17}=3150:5:1$.

Для водорода были найдены тяжелые атомы с атомным весом 2 и 3, причем для количеств H^1 и H^2 было найдено соотношение $H^1:H^2=5000:1$.

Открытие изотопов естественно вызвало большой интерес к возможности получения „тяжелой воды“, т. е. воды с повышенным содержанием тяжелых изотопов водорода и кислорода. В 1933 г. Луис дистилляцией остатка воды после электролиза впервые получил утяжеленную воду в количестве 0,5 мл с удельным весом 1,035.

Затем был разработан ряд методов, позволяющих получать тяжелую воду в значительных количествах, и в настоящее время она получается в промышленном масштабе.

По своим физическим свойствам тяжелая вода отличается от обычной воды. Чистая тяжелая 100-процентная вода состава H_2O^{16} имеет плотность 1,1056 (4°), температуру плавления +3,8°, кипения +101,42° и температуру наибольшей плотности +11,6°. Сведения о действии тяжелой воды на живой организм противоречивы: по одним источникам она замедляет развитие клеток растений, а по другим, наоборот, стимулирует.

Если игнорировать H^3 , встречающийся в очень малых количествах, и комбинировать два изотопа водорода с тремя

¹ Изотопия происходит оттого, что ядра атомов, состоящие из нейтронов и протонов, содержат разное количество нейтронов у изотопов одного и того же элемента, что и отражается на массе атома. Получающееся же у изотопов равное количество протонов придает их атомам одинаковый положительный заряд ядра, а следовательно, и равное число электронов. Вследствие этого изотопы обладают одинаковыми химическими свойствами, а обычные атомные веса являются средним весом смеси изотопов данного элемента. В настоящее время изотопы найдены для всех элементов.

изотопами кислорода, то можно получить девять видов молекул воды с молекулярным весом от 18 до 22, а именно: $\text{H}^1\text{H}^1\text{O}^{16}$, $\text{H}^1\text{H}^2\text{O}^{16}$, $\text{H}^2\text{H}^2\text{O}^{16}$, $\text{H}^1\text{H}^1\text{O}^{17}$, $\text{H}^1\text{H}^2\text{O}^{17}$, $\text{H}^2\text{H}^2\text{O}^{17}$, $\text{H}^1\text{H}^1\text{O}^{18}$, $\text{H}^1\text{H}^2\text{O}^{18}$, $\text{H}^2\text{H}^2\text{O}^{18}$.

Наиболее распространенной молекулой воды является „обычная“ с молекулярным весом 18 (99,80%). Увеличение в силу каких-либо причин количества более тяжелых молекул будет придавать воде большую плотность, уменьшение их, наоборот, — меньшую.

Измерения плотности воды в природе показали, что различные по генезису воды имеют неодинаковый изотопный состав. Это дало повод к многочисленным исследованиям с целью найти естественные объекты для добывания изотопов. Были исследованы различные объекты, в которых можно было ожидать повышенное содержание тяжелой воды: соляные озера, глубины океанов и озер, гейзеры, минеральные источники, глетчеры, минералы и пр. Оказалось, что уплотнение¹ природных вод из самых различных объектов колеблется лишь в пределах шестого десятичного знака, хотя точность измерения доходила до седьмого знака. Данные по некоторым объектам приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Величины уплотнения воды в природе

Название водоема	Величина уплотнения воды ($a \cdot 10^{-6}$)
Атлантический океан, 45° с. ш. . . .	+2,3
Атлантический океан, экватор . . .	+2,9
Атлантический океан, глубина 4500 м . . .	+2,3
Черное море, поверхность	+0,7
Мертвое море	+2,1
Б. Соленое озеро (США)	+2,7
Хаджибейский лиман	+1,3
Источники у вулкана Асамо (Япония)	-2,0
Нефтяная скважина, глубина 5000 футов	+2,0
Дождевая вода (Англия)	-0,6

Различие в содержании тяжелой воды, наблюдающееся в природе, объясняется тем, что при протекании ряда физиче-

¹ Для характеристики содержания тяжелой воды обычно принято приводить величину уплотнения воды, т. е. разность между плотностью исследуемой воды и плотностью воды, принятой за стандарт. Большинство исследователей принимают за стандарт пресные воды суши, которые более или менее близки между собой по плотности.

ских и биологических процессов происходит частичное разделение изотопов. Одной из главных причин, создающих эту дифференциацию изотопов в природной воде, является процесс испарения. Упругость паров тяжелой воды несколько ниже обычной воды, а так как процесс испарения является основным фактором круговорота воды, то обогащение природных вод изотопами в местах испарения и обеднение ими в местах конденсации может вызвать заметную разницу в плотности воды.

Кристаллизационная вода минералов оказалась тяжелее обычной воды. Это объясняется, вероятно, тем, что минералы выкристаллизовались из пересыщенного раствора, обогащенного вследствие испарения более высоким содержанием изотопов. Вода, содержащаяся в растениях и животных, также имеет повышенную плотность. Последнее объясняется тем, что вода благодаря испарению обогащается в организмах тяжелыми изотопами.

На основании большого числа определений изотопного состава воды в природе можно вывести следующие средние величины уплотнения воды в разных объектах (табл. 2).

Таблица 2

Средние величины распределения изотопов
в природе

Происхождение воды	Величина уплотнения ($a \cdot 10^{-6}$)	
	стандарт — вода океана	стандарт — вода суши
Снег	—3,8	—2,3
Дождь ¹	—2,5	—1,0
Воды континента . . .	—1,5	0
Океан	0	+1,5
Животные	—0,3	+1,2
Растения	+0,2	+1,7
Минералы	+0,9	+2,4

Приведенные цифры указывают на закономерность распределения изотопов в природе в результате процесса круговорота воды. Изотопный состав природной воды является, таким образом, географическим фактором, и от дальнейшего изучения его можно ожидать разрешения некоторых географических и биологических проблем.

¹ Р. В. Тейс отмечает интересное обстоятельство, согласно которому дождевая вода, собранная во время сильной грозы, имеет положительное уплотнение (до +2,7), в то время как дождевая вода при обычных условиях имеет отрицательное уплотнение.

2. Особенности строения молекулы воды

Вода представляет собой весьма своеобразное вещество, что существенно отражается на ее растворяющей способности. Это заметно прежде всего по ее физическим свойствам, в которых наблюдается ряд отклонений, называемых аномалиями воды. Так, например, в отличие от прочих веществ, при замерзании вода не сжимается, а расширяется (примерно на 10%). Объем воды при температуре от 0 до 4° уменьшается, а при дальнейшем повышении температуры увеличивается, в результате чего вода имеет наибольшую плотность не при 0°, а при 4°. То же наблюдается и в отношении удельной теплоемкости, достигающей минимума при 27°. Известно также, что при повышении давления температура замерзания воды не повышается, как у большинства тел, а понижается. Имеется и ряд других аномалий воды.

Наличие аномалий у воды указывает на сложность ее внутреннего строения, так как максимальная плотность при 4° может быть объяснена только перегруппировками, происходящими в ней при изменении температуры. Это станет более ясным после знакомства со строением атома и молекулы воды.

По современным воззрениям атом каждого вещества состоит из положительно заряженного ядра, вокруг которого с чрезвычайно большой скоростью по определенным орбитам вращаются отрицательно заряженные частицы — электроны, создавая, таким образом, вокруг ядра подобие электронного облака. Положительный заряд ядра атома (различный у атомов разных элементов) равен числу вращающихся электронов. Таким образом, атом в целом является электронейтральным (у атома водорода, например, один электрон, у атома кислорода — восемь). Молекула образуется стяжением атомов путем взаимодействия между электронами, находящимися на их внешних орбитах, и является сложной системой, несущей одновременно положительные и отрицательные заряды.

Одной из особенностей строения молекулы воды является несимметричное расположение атомов водорода вокруг атома кислорода. Они расположены не на прямой, проведенной через центр атома кислорода, а под некоторым углом к нему (рис. 1). Вследствие этого возникает несимметричность распределения электрических зарядов в молекуле воды. При этом незначительные размеры ядра атома водорода, по сравнению с кислородом, позволяют ему углубиться в сферу электронных оболочек атома кислорода.

Таким образом, молекула воды представляет собой комбинацию двух ядер атома водорода и одного атома кислорода,

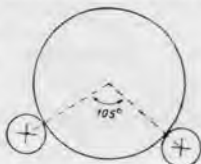


Рис. 1. Положение ядер водорода относительно атома кислорода в молекуле воды.

расположенных в углах равнобедренного треугольника (с ядром кислорода в его вершине) и погруженных в электронное облако, составленное из 10 электронов при общем радиусе молекулы $1,38 \cdot 10^{-8}$ см (рис. 2).

Можно представить в подобной молекуле такие точки, одна из которых является электростатическим „центром тяжести“ положительных зарядов, имеющихся в молекуле, а

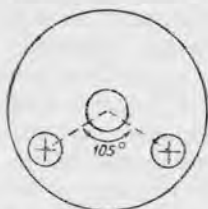


Рис. 2. Проникновение ядер водорода в электронную оболочку кислорода.

другая — таким же центром для отрицательных. Положение их будет зависеть от величины и равномерности распределения заряда в молекуле. При совпадении центра положительных и отрицательных зарядов в одной точке молекула имеет равномерное распределение электронов, осуществляющих валентную связь между соединенными атомами, и называется неполярной (например, у молекул газов N_2 , O_2 , H_2 и др.). В случае если электроны, связывающие атомы, несколько смещены в сторону одного из атомов, то, вследствие возникновения асимметрии отри-

цательных зарядов в молекуле, электрические центры тяжести положительных и отрицательных зарядов не совпадают. Подобные молекулы будут иметь два полюса — положительный и отрицательный, которые, так же как и магнит, будут создавать вокруг молекулы силовые поля, вследствие чего их называют полярными (рис. 3).

Для количественной характеристики полярности молекулы пользуются величиной так называемого дипольного момента, который определяется произведением расстояния между электрическими центрами тяжести положительных и отрицательных зарядов в молекуле (в см) на величину заряда (в абсолютных электростатических единицах), т. е.

$$\mu = l \cdot e.$$

Для воды

$$\mu = 0,39 \cdot 10^{-8} \cdot 4,77 \cdot 10^{-10} = 1,86 \cdot 10^{-18}.$$

Величина дипольного момента является весьма важной характеристикой молекулы, определяя, в частности, притяжение ею других молекул. Дипольный момент у молекул воды больше, чем у молекул других веществ (табл. 3), что объясняет для молекул воды наличие особых свойств, как, например, способность растворять многие вещества.

У молекулы воды, по сравнению с молекулами большинства других веществ, расстояние между центрами положительных и отрицательных зарядов наибольшее, и поэтому вода обладает наиболее сильно выраженными полярными свойствами.

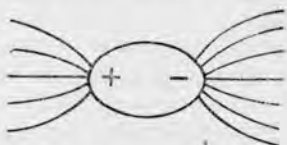


Рис. 3. Полярная молекула воды (диполь).

При достаточном сближении молекулы воды начинают действовать друг на друга своими силовыми полями. При этом положительно заряженный полюс одной молекулы притягивает

Таблица 3

Величины дипольного момента у некоторых веществ ($\mu \cdot 10^{18}$)

Вещество	Формула	$\mu \cdot 10^{18}$
Серовуглерод	CS_2	0
Хлористый водород . . .	HCl	1,03
Диэтиловый эфир . . .	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$	1,12
Аммиак	NH_3	1,5
Этиловый спирт	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1,74
Вода	H_2O	1,8

отрицательно заряженный полюс другой. В результате могут получиться агрегаты из двух $[(\text{H}_2\text{O})_2]$ — дигидроль и трех $[(\text{H}_2\text{O})_3]$ — тригидроль молекул воды (рис. 4).

Содержание подобных молекул-агрегатов уменьшается с повышением температуры, и в парообразном состоянии, при температуре выше 100° , вода состоит главным образом из одиночных молекул — гидроля, так как при этих температурах скорость молекул возрастает, вследствие чего силы притяжения между молекулами воды оказываются недостаточными для удержания их друг около друга. Были сделаны попытки определить процентное соотношение между этими формами агрегатов молекул (табл. 4).

Другим важным обстоятельством, способствующим появлению в воде молекул-агрегатов, является образование между молекулами воды водородных связей. Эти связи возникают в результате стяжения атома водорода молекулы воды с атомом кислорода другой молекулы воды. Таким образом, атом водорода, не теряя связь с кислородом своей молекулы, которая является для него основной, создает дополнительную, так называемую водородную связь, связь с кислородом другой молекулы.

Это можно изобразить схемой

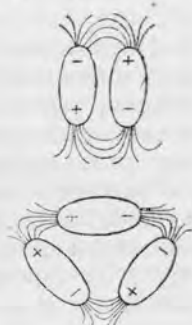
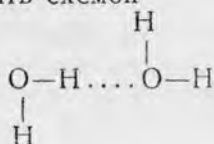


Рис. 4. Образование диполями воды ассоциированных молекул (дигидроля и тригидроля).

Аналогично могут образоваться агрегаты тригидроля и даже более сложные агрегаты молекул воды типа $(\text{H}_2\text{O})_x$. Для дигидролей водородная связь, повидимому, осуществляется через два атома водорода, что объясняет наибольшую устойчивость дигидроля по сравнению с другими агрегатами молекул воды

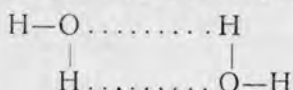


Таблица 4

Соотношение между формами молекулы воды в зависимости от температуры (в процентах)

Формы	Лед	Вода			
	0°	0°	4°	38°	98°
H_2O	0	19	20	29	36
$(\text{H}_2\text{O})_2$	41	58	59	50	51
$(\text{H}_2\text{O})_3$	59	23	21	21	13

Переходом одной формы в другую с изменением температуры объясняют некоторые из наблюдающихся аномалий. Например, уменьшение объема воды (10%) при плавлении льда объясняется значительным увеличением содержания более компактно размещенных гидроля и дигидроля при одновременном уменьшении содержания сильнее ассоциированных молекул с более „рыхлой“ структурой. Другая аномалия изменения плотности воды, с максимумом при 4°, объясняется тем, что при этой температуре соотношение форм различно ассоциированных молекул будет таково, что создается наибольшая плотность воды.

Для воды как растворителя важны, однако, не ее аномалии, а то, что молекулы воды, в силу особенностей строения и возникновения вокруг них силового поля, обладают способностью притягивать другие молекулы.

3. Растворимость твердых веществ

При соприкосновении твердого вещества с водой происходит полное или частичное его растворение.

Растворами называются однородные тела, в которых одно вещество равномерно рассеяно в виде мельчайших частиц в другом.

Свойство воды в той или иной мере растворять многие вещества является несомненно важнейшей ее особенностью. Водные растворы, вследствие исключительной распространенности воды в природе и ее роли для органического мира,

представляют собой одну из важнейших разновидностей растворов. Именно в водных растворах протекает большая часть реакций между различными растворенными твердыми веществами. Поэтому водным растворам уделяется особое место в химии. Здесь мы коснемся кратко лишь наиболее простых понятий этого важного раздела химии и притом только водных растворов твердых и газообразных веществ, как наиболее распространенных растворов, изучаемых гидрохимией.

Добавляя к воде при одной и той же ее температуре новые порции вещества, можно достичь такого момента, когда вещество перестает растворяться. Величина концентрации растворенного вещества в таком растворе называется его растворимостью при данной температуре.

Растворение твердого вещества в воде является сложным процессом, который обуславливается взаимодействием частиц растворяющегося вещества и частицами воды. Для облегчения познания этого процесса остановимся на некоторых особенностях строения вещества в твердом состоянии, хотя механизм растворения весьма сложен и может быть здесь представлен лишь общей схемой.

Изучая строение вещества при помощи рентгеновских лучей, установили, что большинство твердых тел имеет кристаллическое строение, т. е. частицы вещества расположены в пространстве в определенном порядке. Частицы одних веществ расположены так, как будто они находятся в углах крошечного куба, других — в углах, центре и середине сторон тетраэдра, призмы, пирамиды и пр. Каждая из этих форм является мельчайшей ячейкой более крупных кристаллов аналогичной формы.

Установлено также, что у одних веществ в узлах их кристаллической решетки находятся молекулы (у большинства органических соединений), у других (например, у неорганических солей) — ионы, т. е. частицы, состоящие из одного или нескольких атомов, имеющие положительные или отрицательные заряды.

Рассмотрим в качестве примера строение кристалла хлористого натрия (NaCl). Мельчайшей ячейкой его кристаллической решетки является куб (ребро куба равно $2,8 \cdot 10^{-8}$ см, а объем — $2,23 \cdot 10^{-23}$ см³), в углах которого расположены четыре положительно заряженных иона натрия и четыре отрицательно заряженных иона хлора (рис. 5). Каждая сторона такого куба является смежной для соседних ячеек — кубов, а расположенные на смежной стороне ионы — общими для соседнего куба. В результате этого каждый ион натрия окружен шестью равноотстоящими от него ионами хлора, а каждый ион хлора — шестью ионами натрия.

Силами, удерживающими ионы в определенном, ориентированном в пространстве порядке кристаллической решетки,

являются силы электростатического притяжения разноименно заряженных ионов, составляющих кристаллическую решетку. Они характеризуются величиной, называемой энергией кристаллической решетки. Последняя неодинакова для различных веществ и зависит от радиуса и заряда ионов, расстояния между ними, характера решетки и пр.

Из приведенного примера строения неорганических солей видно, что здесь, так же как и у молекул воды, действуют силы, возникающие при электростатическом взаимодействии частиц между собой.

При соприкосновении соли с водой ионы, составляющие ее кристаллическую решетку, будут притягиваться противоположно заряженными частями молекул воды.

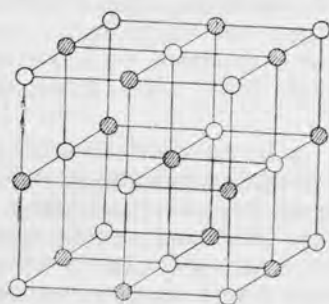


Рис. 5. Строение кристалла NaCl. Заштрихованные кружки — ионы Na^+ , незаштрихованные — ионы Cl^- .

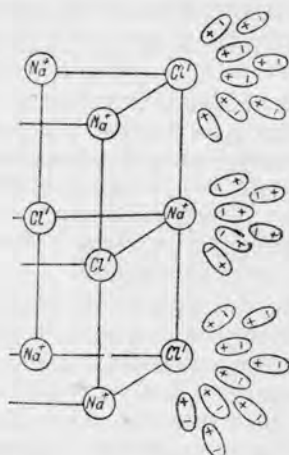


Рис. 6. Разрушение ионной решетки кристалла NaCl полярными молекулами воды при растворении.

Так, например, при погружении в воду хлористого натрия ион натрия (катион) будет притягиваться отрицательно заряженной частью молекулы воды, а ион хлора (анион) — положительно заряженной частью (рис. 6).

Для того чтобы ионы, находящиеся в кристаллической решетке, оторвать друг от друга и перевести в раствор, необходимо преодолеть силу стяжения этой решетки. При растворении солей такой силой является притяжение ионов решетки молекулами воды, характеризующееся так называемой энергией гидратации. Если при этом энергия гидратации будет по сравнению с энергией кристаллической решетки достаточно велика, ионы будут оторваны от последней и перейдут в раствор.

Взаимосвязь между молекулами воды и ионами, оторванными от решетки, в растворе не только не прекращается, но становится еще теснее. В растворе ионы окружаются и разоб-

щаются молекулами воды, которые, ориентируясь к ним своими противоположными по заряду частями, образуют так называемую гидратную оболочку. Величина гидратной оболочки различна у разных ионов и зависит от заряда иона, его размера и, кроме того, от концентрации ионов в растворе. Гидратная оболочка является очень устойчивой. При кристаллизации многих солей часть гидратной воды сохраняется (например, кристаллизационная вода у солей $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и др.) и количество ее изменяется при различной влажности, особенно при повышении температуры (гипс — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — теряет кристаллизационную воду при 200°).

Опыт показывает, что при взаимодействии твердой соли с ее водным раствором одновременно протекают два процесса: переход ионов из твердого состояния в раствор (растворение) и переход ионов из раствора на поверхность кристалла (кристаллизация). Скорость первого процесса прямо пропорциональна поверхности кристалла, так как ясно, что чем больше поверхность соприкосновения воды с кристаллом, тем больше соли в единицу времени растворяется водой. Скорость же второго процесса определяется общим содержанием уже растворившихся ионов, и чем больше их в растворе по отношению к молекулам воды, тем больше вероятность приближения разноименно заряженных ионов друг к другу настолько, чтобы силы протяжения между ними преодолели силы гидратации. Очевидно, что по мере расходования молекул воды на образование гидратных оболочек оторвавшихся от кристалла ионов растворение соли замедляется и, наоборот, противоположно направленный процесс — выделение ионов в кристаллы с ростом концентрации раствора ускоряется. В момент, когда скорости обоих процессов сравняются, т. е. в единицу времени количество растворившейся соли будет равно количеству выделившейся, растворение практически прекратится. Такой раствор, находящийся в равновесии с избытком растворяемого вещества, называется насыщенным.

Растворение кристалла замедляется и даже совсем прекращается, если переходящие в раствор ионы не будут удаляться из слоя раствора, непосредственно прилегающего к кристаллу. Это удаление может происходить само собой, так как ионы имеют собственное (тепловое) движение, и, кроме того, молекулы воды, находящиеся в соседних, более отдаленных от кристалла слоях, притягивают перешедшие в раствор ионы из прилегающего к кристаллу слоя. В результате этого будет наблюдаться движение ионов из мест с большей концентрацией в места с меньшей концентрацией. Этот процесс, называемый диффузией, протекает медленно, поэтому растворение во много раз ускоряется, если производится смена растворителя (искусственное перемешивание, движение воды в реке и т. п.).

После достижения раствором полного насыщения дальнейшее растворение возможно только при повышении его температуры. Этим усиливаются колебательные движения частиц в кристаллической решетке и ослабляются силы стяжения между ионами, что позволяет воде легче разрушить кристаллическую решетку, — в результате повышение температуры влечет за собою увеличение растворимости вещества.

Следовательно, растворимость твердых веществ в воде зависит не только от их химической природы, но и от температуры.

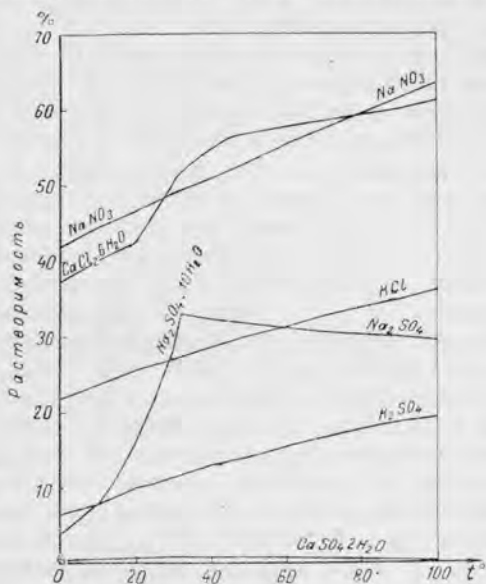


Рис. 7. Зависимость растворимости некоторых солей от температуры.

Увеличение растворимости с повышением температуры наблюдается почти у всех твердых тел, как это видно по кривым растворимости некоторых встречающихся в природе солей (рис. 7). Уменьшение растворимости в интервале между 40 и 100° наблюдается только у немногих веществ, например у $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Перегиб кривой у Na_2SO_4 объясняется разным содержанием кристаллизационной воды в образующихся осадках и связанной с этим различной растворимостью (выше 32° в равновесии с водой находится Na_2SO_4 , ниже в молекулу сульфата натрия входит кристаллизационная вода $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). С повышением температуры выше 100° (под давлением выше 1 атм) у большинства солей, подобно гипсу, с повышением температуры растворимость уменьшается.

При понижении температуры насыщенного раствора часть вещества начинает переходить из раствора в осадок, осаждаясь в виде кристаллов до тех пор, пока снова не установится равновесие между скоростью образования осадка из раствора и скоростью перехода ионов в раствор. Если понижение температуры производить медленно и раствор держать в покое, процесс образования кристаллов замедляется. Можно получить раствор, в котором содержание растворенного веще-

ства выше, чем оно должно быть при данной температуре; такой раствор называется пересыщенным. Подобные растворы неустойчивы и при сотрясении или внесении кристаллов, создающих „центр кристаллизации“, начинают быстро выделять избыток вещества до тех пор, пока вновь не установится равновесие, соответствующее растворимости вещества при данной температуре.

Таким образом, при растворении происходит отрыв и разобщение частиц растворяющегося вещества молекулами воды. Вещества, диссоциирующие в растворе на ионы свыше 30%, называются сильными электролитами. Если кристаллическая решетка вещества составлена ионами, то в очень разбавенных растворах почти все ионы его оказываются разобщенными молекулами воды, образующими вокруг них гидратную оболочку (рис. 8).



Рис. 8. Разъединение ионов Na^+ и Cl^- полярными молекулами воды, образующими вокруг них гидратную оболочку.

Кроме сильных электролитов, в растворе могут находиться так называемые неэлектролиты, молекулы которых хотя и имеют гидратную оболочку, но настолько прочны, что не распадаются на ионы. Примером неэлектролитов в природных водах могут служить молекулы газов O_2 и N_2 . Промежуточное положение между сильными электролитами и неэлектролитами занимают слабые электролиты, у которых только часть молекул подвергается диссоциации. Величина диссоциации у слабых электролитов измеряется степенью диссоциации, которая выражается отношением количества диссоциированных молекул к общему числу растворенных. Величина степени диссоциации, как это видно из предыдущего, зависит от концентрации электролита. При ее уменьшении степень диссоциации увеличивается, в результате чего при очень большом разведении даже у слабых электролитов почти все ионы оказываются разобщенными молекулами воды.

Таким образом, становится очевидной сложность строения растворов. Расширяя вышеприведенное определение водного раствора, можно сказать, что водные растворы — это однород-

ные смеси молекул и ионов растворенного вещества и воды и продуктов их взаимодействия.

В разработке основ теории растворов много сделал великий русский ученый Д. И. Менделеев, который впервые указал на взаимодействие частиц растворенного вещества с водой, обуславливающее образование гидратов.

В зависимости от величины частиц растворенного вещества различают истинные и коллоидные растворы.

К истинным растворам относятся растворы, в которых растворенное вещество находится в крайней степени рассеяния — в виде молекул и ионов. Поэтому такие растворы называются молекулярно-ионными. Размеры растворенных частиц — молекул и ионов — в истинных растворах не превышают 10^{-7} см.

Растворы с более крупными частицами, размером свыше 10^{-7} см, называются коллоидными. Частицы растворенного вещества в коллоидных растворах уже не состоят из отдельных молекул, а включают целые группы молекул и ионов. Поэтому размер коллоидных частиц значительно больше молекул и ионов и находится в пределах 10^{-7} — 10^{-5} см. При такой еще весьма высокой степени раздробленности растворенного вещества частицы коллоидов имеют весьма большую общую поверхность, вследствие чего между ними и молекулами воды существует тесное взаимодействие. В результате этого частицы коллоидов связаны с растворителем и коллоидный раствор является устойчивым.

Устойчивости коллоидов способствует также наличие у коллоидных частиц зарядов, возникающих вследствие присутствия ионов, притягиваемых (адсорбируемых) частицами из раствора.

Коллоидные частицы столь малы, что их можно видеть только с помощью ультрамикроскопа. Коллоидный раствор может иметь окраску или быть слабо мутным (опалесцировать).

В природе коллоидные растворы встречаются очень часто. К ним, например, относятся растворы различных органических соединений в клетках живых организмов и продукты их распада. Коллоиды органического вещества содержат в своем составе различные элементы (фосфор, азот, углерод, серу и др.) и являются одним из источников их поступления в воду. В коллоидном состоянии в природных водах часто находятся неорганические соединения, как, например, соединения кремния и железа.

При размерах частиц более 10^{-5} см они становятся заметными невооруженным глазом, придавая раствору мутность. При таком состоянии вещества нарушается характерная особенность раствора — его однородность, поэтому подобные смеси относятся уже не к растворам, а к механическим смесям очень мелкого рассеяния — суспензиям. Примером суспензий в природных водах могут служить глинистые суспензии, часто встре-

чающиеся в природных водах в значительных количествах, особенно в реках с ледниковым питанием. Устойчивость таких суспензий различна и зависит от размера частиц: чем крупнее частицы, тем менее устойчива смесь. Тонкие суспензии весьма устойчивы и осаждаются очень медленно.

Грубые суспензии, размером значительно более 10^{-5} см, называются взвесями; они изучаются гидрологией (сток наносов, или твердый сток).

4. Растворимость газов

Растворимость газов в воде зависит от их природы, температуры воды, давления и минерализации. Растворимость газов, встречающихся в естественных условиях, весьма различна (табл. 5).

Таблица 5

Растворимость некоторых газов в воде при 0° и парциальном давлении 1 атм (в мл/л)

Газ	Раствори- мость	Газ	Раствори- мость
O ₂	49,22	H ₂	21,48
N ₂	23,59	CO ₂	1 713
Ar	57,8	CH ₄	55,63
He	9,7	H ₂ S	4 630

Большой растворимостью в воде отличаются CO₂ и H₂S, что объясняется химическим взаимодействием этих газов с водой. Растворимость газов в воде обычно уменьшается с повышением температуры.

Зависимость растворимости газов в воде от давления определяется следующим законом: *растворимость газа в жидкости при постоянной температуре прямо пропорциональна давлению, под которым находится жидкость*. Совершенно очевидно, что чем больше молекул газа будет находиться в единице объема газа над жидкостью, т. е. чем больше будет давление газа, тем больше молекул попадет в раствор. Этот закон хорошо соблюдается при сравнительно малых давлениях и для мало растворимых газов.

Закон растворимости газов можно выразить следующей формулой:

$$C = K \cdot P,$$

где C — растворимость газов в граммах на 100 мл воды; P — давление данного газа над раствором в атмосферах; K — коэффициент пропорциональности, выражающий растворимость газа

при давлении, равном 1 атм. Величина K для некоторых газов при разных температурах приводится в табл. 6.

Таблица 6

Растворимость газов при парциальном давлении 1 атм (в мг/л)

Темпе- ратура	Кисло- род	Дву- окись углерода	Серо- водород	Темпе- ратура	Кисло- род	Дву- окись углерода	серо- водород
0°	69,48	3 347	7 027	18°	45,15	1 789	4 085
2	65,76	3 091	6 589	20	43,39	1 689	3 929
4	62,34	2 872	6 178	25	39,32	1 450	3 432
6	59,20	2 681	5 795	30	35,88	1 250	—
8	56,33	2 494	5 441	35	33,15	1 106	—
10	53,70	2 319	5 112	40	30,81	974	—
12	51,29	2 166	4 823	45	28,60	862	—
14	49,08	2 033	4 556	50	26,57	762	—
16	47,03	1 904	4 309				

Требуется, например, определить растворимость кислорода при 10° и давлении в 0,21 атм. В соответствии с формулой и данными табл. 6 имеем

$$C = 0,21 \cdot 53,7 = 11,3 \text{ мг } O_2/\text{л.}$$

Если над раствором присутствуют еще и другие газы, то растворимость газов определяется следующим законом (Генри—Дальтона): *растворимость каждой составной части смеси газов в жидкости пропорциональна парциальному (частичному) давлению данной составной части над раствором.*

Из этого закона следует, что растворимость газа не будет меняться от присутствия другого газа и зависит только от того давления, которое создает этот газ, находясь как бы один над раствором. Парциальное давление этого газа над раствором будет являться частью давления смеси, причем оно будет пропорционально объемному содержанию данного газа в смеси. Этот закон объясняет многие явления растворимости газов в природных водах.

На основе этого закона становится, например, понятным, почему в воде, соприкасающейся с воздухом, азота содержится больше, чем кислорода, несмотря на то, что растворимость первого меньше, чем второго. Действительно, если в воздухе азота содержится в четыре раза больше, чем кислорода (78% N_2 и 21% O_2), то парциальное давление газов для N_2 будет равно 0,78 атм и для O_2 0,21 атм; следовательно, растворимость этих газов при 0° равна

$$C_{N_2} = 0,78 \cdot 29,8 = 23,2 \text{ мг/л,}$$

$$C_{O_2} = 0,21 \cdot 69,5 = 14,6 \text{ мг/л.}$$

Газы H_2S и H_2 , парциальное давление которых в атмосфере практически равно нулю, не могут накапливаться в водоемах у поверхности. Если же в силу каких-либо местных условий они и попадают в воду, то происходит их выделение в атмосферу.

Газы, растворенные в воде, всегда стремятся прийти в равновесие соответственно их парциальным давлениям в атмосфере. Если их содержится в воде меньше чем это следовало бы по вышеприведенному закону растворимости газов, то происходит поглощение газов из атмосферы, и, наоборот, при большем содержании наблюдается их выделение. Именно поэтому газированная вода, насыщенная CO_2 под большим давлением, до тех пор быстро теряет на воздухе растворенный газ, пока содержание его в ней не придет в равновесие с атмосферой. Наоборот, чистейшая дистиллированная вода на воздухе поглощает определенное количество CO_2 до наступления равновесия с CO_2 воздуха.

Процессы растворения и поглощения газов в воде протекают медленно, и для того чтобы содержание растворенного газа в воде пришло в равновесие с его парциальным давлением в атмосфере, требуется определенный, иногда значительный промежуток времени. Наступление равновесия газов может быть ускорено, если раствор будет перемешиваться. Это обстоятельство имеет очень важное значение для содержания газов в воде в естественных условиях.

Растворимость газов с увеличением минерализации воды понижается. Для кислорода, например, повышение количества растворенных солей до 40 г в 1 кг воды понижает его нормальную растворимость примерно на 25%.

5. Форма выражения концентрации веществ в растворе

Форма выражения концентрации растворенных веществ различна и зависит от величины концентрации вещества, характера и целей применения раствора. Можно выделить четыре основные группы способов выражения концентрации:

1) измерение концентрации по плотности раствора: а) измерение в градусах Боме. Этот способ применяется редко и преимущественно для выражения концентрации крепких кислот и щелочей; б) измерение по удельному весу. Способ применяется для многих растворов со значительной концентрацией веществ (особенно кислот и щелочей);

2) измерение концентрации по весу вещества в единице веса раствора — по весовым процентам, т. е. по количеству граммов вещества в 100 г готового раствора. Следует отметить, что часто этой формой неверно называют раствор, приготовленный растворением α граммов вещества в 100 мл растворителя, в то время как для приготовления α -процентного рас-

твора надо растворить a граммов вещества в $100 - a$ граммах воды;

3) измерение концентрации по весовому количеству растворенного вещества в единице объема раствора: а) по количеству граммов вещества в 100 мл раствора. Этот способ, применяемый для приготовления растворов с приблизительной концентрацией, неудобен из-за того, что неизвестно, сколько вещества будет находиться в единице объема готового раствора; б) по количеству миллиграммов растворенного вещества в 1 л раствора;

4) измерение концентрации растворенного вещества путем выражения ее количеством грамм-молекул, грамм-ионов или грамм-эквивалентов: а) по числу грамм-молекул растворенного вещества в 1 л или 1 кг раствора (в зависимости от его концентрации). Для выражения концентрации в этой форме надо число граммов вещества, находящееся в единице объема или веса, разделить на его молекулярный вес. Например, при содержании $147,1 \text{ г}$ H_2SO_4 в 1 л грамм-молекулярная концентрация будет равна $\frac{147,1}{98,08} = 1,5$, т. е. раствор будет содержать $1,5 \text{ г-моля}$ H_2SO_4 (или сокращенно $1,5 \text{ моля}$); б) по числу грамм-ионов растворенного вещества в 1 л (или 1 кг) раствора. Форма сходная с молекулярной, и для ее выражения нужно число граммов данного иона, содержащегося в единице объема или веса, разделить на его ионный вес. Например, при содержании в 1 л раствора $192,12 \text{ г}$ SO_4^{--} грамм-ионная концентрация будет равна $\frac{192,12}{96,06} = 2$. Эта форма, так же как и молярная, употребляется для расчетов при изучении химических равновесий; в) по числу грамм-эквивалентов растворенного вещества в 1 л (или 1 кг) раствора. Аналогично предыдущим двум способам нужно количество граммов вещества, содержащегося в 1 л раствора, разделить на эквивалентный вес. При этом эквивалентный вес вещества будет зависеть от того, в какой форме дано его содержание, т. е. в виде молекулы (H_2SO_4) или иона (SO_4^{--}). В первом случае эквивалентный вес будет равен $\frac{98,08}{2} = 49,04$, во втором $\frac{96,06}{2} = 48,03$. Кроме того, следует иметь в виду, что эквивалент для некоторых веществ в разных реакциях неодинаков. Способ выражения концентрации раствора в эквивалентах удобен тем, что растворы с равным количеством эквивалентов в 1 л реагируют между собой в равных объемах. Поэтому в аналитической химии получили широкое распространение так называемые нормальные растворы, т. е. растворы, в одном литре которых содержится один грамм-эквивалент вещества.

Если раствор содержит $2,0 \text{ г-экв}$ вещества, то он называется двухнормальным ($2,0N$), если же $1,0 \text{ г-экв}$ —

нормальным (1,0 N), десятую часть — децинормальным (0,1 N) и т. д.

Если в приведенных выше трех формах концентрации — молекулярной, ионной и эквивалентной — взять величины в 1000 раз меньшие, то получаются соответственно миллиграмм-моли, миллиграмм-ионы и миллиграмм-эквиваленты. Последние широко применяются в гидрохимии.

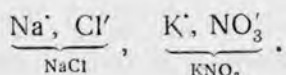
Для выражения концентрации газов в растворе пользуются числом миллиграммов или миллилитров газа, растворенного в 1 л раствора.

6. Ионное равновесие в растворе

В водном растворе ионы находятся в непрерывном движении, которое свойственно мельчайшим частицам всех веществ. Это движение есть неотъемлемое свойство каждого вещества, обуславливающее его тепловое состояние: чем быстрее движутся частицы, тем выше температура тела, чем медленнее — тем температура его ниже.

В результате этого движения, которое носит беспорядочный характер, происходят непрерывные столкновения ионов. При этом одноименно заряженные ионы отталкиваются друг от друга, а разноименные, если притяжение будет достаточно сильным, могут прорвать окружающую их гидратную оболочку и образовать молекулу или даже, при сближении нескольких ионов, зародыш кристалла. В этом случае происходит химическая реакция. Остановимся на вопросе об условиях протекания химических реакций.

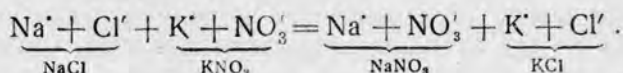
Рассмотрим в качестве примера возможность взаимодействия в растворе солей NaCl и KNO_3 . Обе эти соли хорошо растворимы в воде и практически полностью распадаются при этом на ионы. Следовательно, в растворе образуется смесь ионов



Если допустить возможность протекания химической реакции между этими солями по уравнению

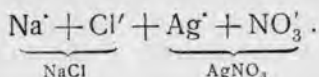


то получившиеся соли NaNO_3 и KCl также являются хорошо растворимыми и полностью распадающимися на ионы. Следовательно, и после реакции в растворе получим те же ионы, которые были до реакции

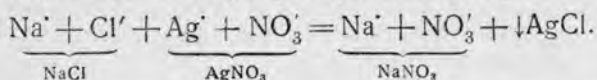


Очевидно, что в этом случае ничего не изменилось: раствор как был, так и остался смесью тех же ионов, и реакции в данном случае не происходит.

Положение изменится, если вместо KNO_3 прилить раствор AgNO_3 . Очевидно, в этом случае в растворе будут сталкиваться следующие ионы:

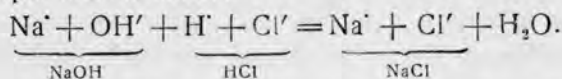


Столкновение иона Na^+ с противоположно заряженными ионами Cl' и NO_3^- не повлечет за собой образования прочной молекулы, так как соли NaCl и NaNO_3 хорошо растворимы и полностью диссоциированы. То же самое можно сказать и про столкновение ионов Ag^+ с NO_3^- . При столкновении ионов Ag^+ с Cl' будут образовываться прочные связи, так как силы стяжения в кристаллической решетке AgCl достаточно велики по сравнению с силами притяжения молекул воды. Непрерывное образование в растворе труднорастворимого AgCl , выделяющегося из раствора в виде осадка, будет способствовать протеканию реакции в сторону образования AgCl



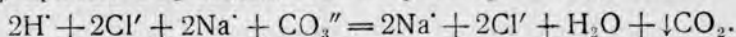
Очевидно, что в результате добавления AgNO_3 в растворе произошло значительное изменение: уменьшение концентрации ионов Ag^+ и Cl' и появление твердого вещества AgCl . Следовательно, в данном случае произошла реакция.

То же самое будет происходить если смешивать, например, растворы HCl и NaOH



Столкновение ионов H^+ с ионами OH^- будет вести к образованию прочных, почти недиссоциированных молекул воды, что будет обуславливать протекание данной химической реакции.

Реакция будет происходить и в случае смешения растворов HCl и Na_2CO_3 . Непрерывное столкновение ионов H^+ и CO_3^{2-} ведет к образованию H_2CO_3 , распадающейся далее на H_2O и CO_2 , причем CO_2 выделяется из раствора в виде газа

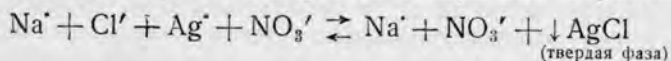


Протекание химической реакции в растворе может, очевидно, происходить только в том случае, если при столкновении ионов могут образовываться молекулы, силы сцепления в которых между атомами достаточны для того, чтобы противостоять силам гидратации, т. е. притяжению молекул воды.

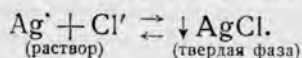
Таким образом, обязательным условием протекания реакций в растворе является удаление ионов из раствора в виде малодиссоциированных молекул (например, H_2O), труднорастворимого вещества, выпадающего из раствора в осадок (например, AgCl , CaCO_3 и др.), или газа (например, CO_2).

Опыт показывает, что ионные реакции в растворе не идут до конца, т. е. так, чтобы, например, в случае смешения растворов AgNO_3 с NaCl ионы Ag^+ и Cl^- полностью исчезли из раствора — были бы целиком связаны в AgCl , а ионы H^+ и OH^- в случае смешения растворов NaOH и HCl были бы связаны в молекулы H_2O . Объясняется это тем, что веществ, которые были бы совершенно нерастворимы в воде или абсолютно недиссоциированы, не существует. Несмотря на то, что образующийся AgCl выпадает в виде осадка, часть ионов Ag^+ и Cl^- все же остается в растворе. Таким образом, наряду с выделением части ионов Ag^+ и Cl^- в осадок (в кристаллическую решетку AgCl) часть ионов Ag^+ и Cl^- переходит в раствор в количестве, соответствующем растворимости этого вещества (AgCl) при данных условиях.

Наличие этих двух процессов, протекающих в противоположных направлениях, позволяет считать, что в случае ионных реакций в растворе одновременно протекают две реакции: одна направлена в сторону образования продуктов реакции, изображенных в правой части уравнения (прямая реакция), другая, наоборот, изображенных в левой части (обратная реакция). Для наших примеров с образованием молекул AgCl и H_2O прямая реакция будет протекать слева направо, обратная — справа налево. Подобные реакции, протекающие одновременно для одних и тех же веществ в растворе в разных направлениях, называются обратимыми, и в уравнениях, изображающих их, вместо равенства ($=$) ставятся противоположно направленные стрелки ($\rightleftharpoons$). Например, реакцию образования AgCl нужно изобразить следующим образом:



или, сократив в уравнении одни и те же ионы слева и справа,



Большинство простейших химических реакций являются обратимыми.

7. Закон действия масс

Скорость химической реакции измеряется количеством грамм-молекул или грамм-ионов веществ, образующихся в единицу времени в единице объема. Опытным путем было доказано (Бекетовым), что скорость химической реакции при по-

стоянной температуре и давлении прямо пропорциональна произведению молярной (или ионной) концентрации реагирующих веществ.

Этот закон логически вытекает из того очевидного факта, что чем больше ионов в растворе, т. е. чем больше концентрация, тем больше вероятность их столкновения и тем больше в одно и то же время образуется продуктов реакции.

Скорость прямой реакции в рассмотренных выше примерах, т. е. скорость реакции, идущей слева направо, вначале будет значительно больше скорости обратной реакции, так как в начале реакции в растворе очень много ионов, изображенных в левой части уравнения, и очень мало веществ, находящихся в правой. Однако наступит момент, когда скорости уравниются, т. е. установится такое положение, при котором по прямой реакции будет образовываться столько же молекул, сколько одновременно по обратной реакции будет распадаться на ионы.

В таком положении в реагирующей системе наступает состояние химического равновесия. Наступление химического равновесия не означает, что в этом случае в растворе будет находиться равное количество веществ, вступивших в реакцию и образовавшихся после реакции. В действительности будут равны лишь скорости образования веществ по прямой и обратной реакции, а количества веществ, образовавшихся по этим реакциям, могут быть различными. Для пояснения этого положения приведем простой пример, имеющий, правда, с химическим равновесием весьма отдаленную аналогию. Если имеются две смежные комнаты, из которых через одну дверь выходят и входят люди, то „равновесие“ установится в тот момент, когда количество людей, проходящих через дверь в разных направлениях, будет одинаковым, хотя количество их в комнатах может быть и различным.

Положение, при котором установится равновесие в химической системе, будет зависеть прежде всего от особенностей реагирующих веществ и, в первую очередь, от их растворимости и полноты диссоциации. Поэтому оно будет различным для каждой реагирующей системы. Равновесие всегда будет сдвигаться в сторону той реакции, при которой образуются малодиссоциированные или малорастворимые вещества, выходящие из „сферы реакции“. Очевидно, что при такой реакции количество образующихся продуктов будет наибольшим. Например, в реакции 0,1 N растворов AgNO_3 с NaCl при наступлении равновесия количество ионов Ag^+ в растворе останется в 10 000 раз меньше того, которое перейдет в осадок. Кроме того, на положение равновесия будут влиять температура и давление.

Положение, при котором устанавливается равновесие реагирующей химической системы, характеризуется определенной числовой величиной. При одинаковых условиях давления и

температуры для данной реакции эта величина всегда одна и та же. Поэтому ее называют константой равновесия. Ее можно вывести путем следующих рассуждений.

Допустим, что в данной реакции участвуют вещества A и B , образующие в результате реакции вещества C и D . Следовательно, имеем



Скорость прямой реакции v_1 , очевидно, будет пропорциональна концентрации A и B , т. е. равна

$$v_1 = K_1 \cdot [A] \cdot [B].$$

В этом уравнении квадратные скобки означают, что концентрация веществ A и B выражена в грамм-молярной или грамм-ионной форме. Константа K_1 зависит от температуры и давления, она особая для каждой химической реакции. Физический смысл ее станет ясен, если для реакции взять по одной грамм-молекуле веществ A и B . Тогда $v_1 = K_1$. Следовательно, константа K_1 есть скорость данной химической реакции при концентрации каждого из реагирующих веществ, равной одной грамм-молекуле, т. е. K_1 показывает, какая часть грамм-молекулы веществ прореагировала в данном случае в единицу времени.

Если число молекул в реакции для вещества A будет n , а для вещества B будет m , то скорость химической реакции можно написать

$$v = K_1 \cdot [A]^n \cdot [B]^m.$$

Аналогично скорость обратной реакции v_2 зависит от концентрации веществ C и D и будет равна

$$v_2 = K_2 \cdot [C]^g \cdot [D]^d,$$

где g и d — числа молекул веществ C и D .

При наступившем равновесии скорости прямой и обратной реакции равны, т. е. $v_1 = v_2$, откуда

$$K_1 \cdot [A]^n \cdot [B]^m = K_2 \cdot [C]^g \cdot [D]^d.$$

Преобразуя, имеем

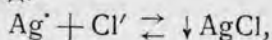
$$\frac{[C]^g \cdot [D]^d}{[A]^n \cdot [B]^m} = \frac{K_1}{K_2} = \text{const} = K.$$

Последняя формула является математическим выражением закона действия масс, который может быть сформулирован следующим образом: *при наступлении химического равновесия, при постоянной температуре и давлении, отношение произведения грамм-молекулярной концентрации веществ, образовавшихся в результате реакции, к произведению концентраций веществ, вступивших в реакцию, есть для данной реакции величина постоянная.*

Следует иметь в виду, что входящие в числитель и знаменатель величины, заключенные в квадратные скобки, выражены в грамм-молекулярной или грамм-ионной форме, и что эти концентрации относятся к моменту наступления равновесия, а не к моменту начала реакции.

Константа K , постоянная для данной температуры и давления, имеет свою величину для каждой химической реакции и показывает положение наступившего равновесия. Если величина K очень мала, что может быть при малой величине числителя по сравнению со знаменателем, то реакция протекает слева направо незначительно и равновесие сдвинуто влево.

Знание закона действия масс позволяет управлять течением химических реакций. Допустим надо, чтобы вышеприведенная реакция с образованием AgCl протекала полнее слева направо, т. е. так, чтобы в растворе осталось как можно меньше ионов Ag^+ и Cl^- . (Это бывает, например, необходимо при количественном определении содержания Cl^- весовым методом.) Так как концентрации Na^+ и NO_3^- в реакции остаются неизменными, то их можно не включать в уравнение, которое тогда примет следующий вид:



или, в соответствии с законом действия масс,

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

Так как $[\text{AgCl}]$ — концентрация вещества, находящегося в твердом состоянии, есть величина постоянная, то ее можно перенести в правую часть уравнения

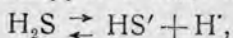
$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = K' \cdot [\text{AgCl}] = \text{const.}$$

Если затем в раствор добавить избыток ионов Ag^+ , то концентрация ионов Cl^- должна уменьшиться, так как произведение концентраций $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$ должно оставаться постоянным. Следовательно, в результате добавления избытка Ag^+ часть ионов Cl^- вместе с ионами Ag^+ выпадет из раствора в осадок.

Применяя константы равновесия, можно производить расчеты концентраций для установившегося равновесия, вычисляя содержание одного из ионов по известным содержаниям других ионов.

Пусть, например, требуется рассчитать, какова грамм-ионная концентрация HS^- , если $[\text{H}_2\text{S}] = 2,5 \cdot 10^{-4}$, а $[\text{H}^+] = 10^{-6}$.

Сероводород диссоциирует в воде по уравнению



поэтому имеем

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = K = 0,91 \cdot 10^{-7},$$

откуда

$$[\text{HS}'] = K \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}]} = 0,91 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{2,5 \cdot 10^{-4}}{10^{-6}} = 2,28 \cdot 10^{-5} \text{ г-мол},$$

или

$$\text{HS}' = 0,75 \text{ мг/л}.$$

Подобный способ позволяет производить расчеты содержания таких веществ, определение которых аналитическим путем не представляется возможным. На практике часто приходится встречаться с равновесием в растворе нескольких химических систем. В этих случаях расчеты оказываются несколько сложнее.

8. Произведение растворимости

При рассмотрении закона действия масс на примере малорастворимого вещества AgCl было показано, что в насыщенном растворе произведение концентраций ионов Ag' и Cl' (в молях) есть величина постоянная. Это положение является весьма важным в теории растворов и носит название произведения растворимости. Следовательно, *для насыщенного раствора малорастворимого вещества сильного электролита произведение молярных концентраций ионов есть величина постоянная.*

Для различных веществ величина произведения растворимости различна. Например, она имеет следующие значения для некоторых из малорастворимых неорганических солей при 25°

$$\begin{aligned} [\text{Ag}'] \cdot [\text{Cl}'] &= 1,7 \cdot 10^{-10}; \\ [\text{Ag}'] \cdot [\text{J}'] &= 8,5 \cdot 10^{-17}; \\ [\text{Ba}'] \cdot [\text{SO}_4''] &= 1,08 \cdot 10^{-10}; \\ [\text{Ca}'] \cdot [\text{CO}_3''] &= 3,6 \cdot 10^{-9}; \\ [\text{Ca}'] \cdot [\text{SO}_4''] &= 6,1 \cdot 10^{-5}; \\ [\text{Mg}'] \cdot [\text{CO}_3''] &= 1,0 \cdot 10^{-5}; \end{aligned}$$

Если из молекулы вещества в растворе образуется несколько одинаковых ионов, то, так же как и для закона действия масс, число таких ионов входит в выражение произведения растворимости в виде степени, например

$$\begin{aligned} [\text{Fe}'] \cdot [\text{OH}']^2 &= 4,8 \cdot 10^{-16}; \\ [\text{Mg}'] \cdot [\text{OH}']^2 &= 5,5 \cdot 10^{-12}; \\ [\text{Fe}'''] \cdot [\text{OH}']^3 &= 3,8 \cdot 10^{-38}; \\ [\text{Ag}'] \cdot [\text{S}']^2 &= 1,0 \cdot 10^{-51}. \end{aligned}$$

Величина произведения растворимости является постоянной для вещества при данной температуре и, как будет показано

ниже, при определенной концентрации прочих ионов. Величины произведения растворимости приводятся в химических и физико-химических справочниках и позволяют производить количественные расчеты содержания одних ионов в зависимости от концентрации других.

Например, требуется определить содержание ионов $\text{CO}_3^{''}$ в чистом насыщенном растворе CaCO_3 . В чистом растворе CaCO_3 количество ионов $\text{Ca}^{''}$ равно количеству ионов $\text{CO}_3^{''}$, следовательно, молярные концентрации этих ионов равны, т. е.

$$[\text{Ca}^{''}] = [\text{CO}_3^{''}] ;$$

тогда, согласно выражению произведения растворимости для CaCO_3 , имеем

$$[\text{CO}_3^{''}] \cdot [\text{CO}_3^{''}] = [\text{CO}_3^{''}]^2 = 3,6 \cdot 10^{-9} ,$$

откуда

$$[\text{CO}_3^{''}] = \sqrt{3,6 \cdot 10^{-9}} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ г-мол.}$$

Для пересчета содержания вещества из грамм-молярной концентрации в мг в литре следует умножить его на ионный вес и затем умножить на 1000, например

$$[\text{CO}_3^{''}] = 6 \cdot 10^{-5} \cdot 60 \cdot 10^3 = 3,6 \text{ мг/л.}$$

Добавим теперь какую-нибудь соль кальция в таком количестве, чтобы содержание ионов $\text{Ca}^{''}$ в растворе увеличилось, допустим, до 20 мг/л, и рассчитаем новое содержание $\text{CO}_3^{''}$

$$\frac{20 \cdot 10^{-3}}{40,08} \cdot [\text{CO}_3^{''}] = 3,6 \cdot 10^{-9} ,$$

откуда

$$[\text{CO}_3^{''}] = \frac{3,6 \cdot 10^{-9} \cdot 40,08}{20 \cdot 10^{-3}} = 7,21 \cdot 10^{-6} \text{ г-моля. или } 0,288 \text{ мг/л.}$$

Сравнивая содержание $\text{CO}_3^{''}$ в чистом растворе CaCO_3 и после добавления другой соли кальция видно, что содержание $\text{CO}_3^{''}$ резко уменьшилось (в 13 раз).

Следовательно, *при добавлении к раствору соли ионов, общих с одним из ее ионов, растворимость соли уменьшается.*

Данное правило широко используют при количественном анализе, для того чтобы полнее вывести из раствора какие-либо ионы, способные образовывать малорастворимую соль. Очевидно, что для этого нужно добавлять некоторый избыток ионов, образующих с осаждаемыми ионами малорастворимое соединение.

Расчеты усложняются, если в растворе из одной молекулы образуется больше двух ионов.

Требуется, например, определить концентрацию ионов $\text{Mg}^{''}$ в насыщенном растворе $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при $S_{\text{Mg}(\text{OH})_2} = 5,5 \cdot 10^{-12}$.

В этом случае имеем

$$[\text{Mg}^{++}] \cdot [\text{OH}']^2 = 5,5 \cdot 10^{-12}$$

Очевидно, что грамм-ионная концентрация $[\text{OH}']$ должна быть вдвое больше, чем $[\text{Mg}^{++}]$, так как из одной молекулы $\text{Mg}[\text{OH}]_2$ образуется два иона OH' и один ион Mg^{++} . Следовательно,

$$2[\text{Mg}^{++}] = [\text{OH}'],$$

откуда

$$S = [\text{Mg}^{++}] \cdot [2\text{Mg}^{++}]^2; \quad [\text{Mg}^{++}] = \sqrt[3]{\frac{5,5 \cdot 10^{-12}}{4}} = 1,11 \cdot 10^{-4}.$$

Величина произведения растворимости обуславливает содержание многих ионов в природных водах, как, например, CO_3^{--} , Ca^{++} , SO_4^{--} , Mg^{++} , т. е. — растворимость солей CaCO_3 , CaSO_4 , MgCO_3 .

9. Расчеты с учетом активности

При рассмотрении ионного равновесия в растворе и при выводе закона действующих масс принималось во внимание взаимодействие реагирующей пары ионов и молекул растворителя, но не учитывалось влияние, которое оказывают прочие ионы своими силовыми полями.

Воздействие ионов другого вещества оказывается тем сильнее, чем больше их заряд. Таким образом, в растворе ионы находятся под влиянием общего их силового поля. Это междуионное притяжение ослабляет эффект взаимодействия во время ионных реакций. В количественном отношении это явление ведет к уменьшению той концентрации, которая входит в выражение закона действия масс для данного иона, т. е. оказывается, что „реальная“ концентрация в растворе не равна той „идеальной“ концентрации, при которой соблюдается закон действия масс.

Эту идеальную концентрацию принято называть активностью иона. Между активностью a и концентрацией иона C существует следующая зависимость: $a = f(C)$, где f — так называемый коэффициент активности. Очевидно, что чем выше концентрация ионов в растворе, т. е. чем ближе будут находиться они друг к другу, тем сильнее между ними взаимодействие и тем больше расхождение между концентрацией и активностью. При этом коэффициент активности будет уменьшаться. Наоборот, при разведении раствора междуионные силы ослабевают и величина активности стремится в пределе к концентрации ионов в растворе. „ $f=1$ “

При очень малых концентрациях ионов (до 200 мг/л) поправка, обусловленная коэффициентами активности, незначительна, но для вод с минерализацией свыше 0,5 г/л, не учитывая междуионные притяжения, можно получить сильно искаженные результаты.

В минеральных водах активность ионов
анализируется по концентрациям

Электростатическая теория водных растворов очень сложна и, разумеется, не может быть здесь изложена, однако для гидрохимических расчетов важно воспользоваться некоторыми выводами из нее.

Для вычисления величины активности необходимо определить коэффициент активности. Было найдено (Луис и Рендаль), что коэффициенты активности ионов для всех растворов с одинаковой так называемой „ионной крепостью“ раствора одинаковы. Ионная крепость характеризует интенсивность общего силового поля в растворе и обозначается величиной Γ , пропорциональной грамм-ионной концентрации иона c и его заряду z и может быть вычислена для сложного раствора по формуле

$$\Gamma = c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + c_3 z_3^2 + \dots + c_n z_n^2.$$

Эти же вычисления можно произвести, исходя непосредственно из содержания ионов, выраженного в мг/л

$$\Gamma = k_1 c_1 + k_2 c_2 + k_3 c_3 + \dots,$$

где c_1, c_2 и c_3 — концентрации ионов, а $k_1, k_2 \dots$ — коэффициенты пересчета, находимые по табл. 7.

Таблица 7

Коэффициенты для пересчета содержания ионов из мг/л в грамм-ионную концентрацию

Ионы	Коэффициент	Ионы	Коэффициент
Ca ⁺⁺	0,025 · 10 ⁻³	Cl [']	0,028 · 10 ⁻³
Mg ⁺⁺	0,17 · 10 ⁻³	SO ₄ ^{''}	0,042 · 10 ⁻³ 0,0104
Na [·]	0,043 · 10 ⁻³	HCO ₃ [']	0,016 · 10 ⁻³
K [·]	0,026 · 10 ⁻³	NO ₃ [']	0,016 · 10 ⁻³

В электростатической теории сильных электролитов выводится следующая зависимость среднего коэффициента активности иона (f) от ионной крепости (Γ) для водного раствора

$$\lg f = - \frac{0,5 \cdot z^2 \sqrt{\frac{\Gamma}{2}}}{1 + 0,33 \cdot 10^8 \cdot a \cdot \frac{\Gamma}{2}} + C \frac{\Gamma}{2},$$

где z — валентность иона, для которого рассчитывается коэффициент активности; C — константа, зависящая от диэлектрической постоянной, степени гидратации и других факторов (если ионные крепости раствора меньше 0,4, то величиной C

можно пренебречь); a — диаметр иона (изменяется в пределах $10^{-8} - 5 \cdot 10^{-8}$).

Учитывая небольшую абсолютную величину второго слагаемого в знаменателе, можно, без особого ущерба для точности, принять средний диаметр иона равным $3 \cdot 10^{-8}$ см. Тогда формула расчета коэффициента активности (f) для воды при ионной крепости до 0,4 примет вид

$$\lg f = -0,5z^2 \frac{\sqrt{\frac{\Gamma}{2}}}{1 + \sqrt{\frac{\Gamma}{2}}}.$$

Применяют и другую, эмпирически выводимую из этой формулы, дающую близкие к ней результаты

$$\lg f = -0,298 \cdot z^2 \sqrt{\Gamma}.$$

В качестве примера расчетов с учетом активности вычислим содержание $\text{CO}_3^{''}$ в насыщенном растворе CaCO_3 при одновременном содержании в 1 л раствора 0,292 г $\text{Mg}^{''}$ и 0,851 г Cl' . В соответствии с произведением растворимости имеем

$$f'' \cdot [\text{Ca}^{''}] \cdot f'' [\text{CO}_3^{''}] = S_{\text{CaCO}_3} = 3,6 \cdot 10^{-9}.$$

Учитывая, что $[\text{Ca}^{''}] = [\text{CO}_3^{''}]$ и что коэффициенты ионов одинаковой валентности равны между собой, получим

$$[\text{CO}_3^{''}] = \sqrt{\frac{3,6 \cdot 10^{-9}}{(f'')^2}} = \frac{6 \cdot 10^{-5}}{f''}.$$

Величина ионной крепости Γ в данном случае будет определяться только ионами $\text{Mg}^{''}$ и Cl' , так как содержание $\text{Ca}^{''}$ и $\text{CO}_3^{''}$ очень мало. Используя табл. 7, получим

$$\Gamma = 292 \cdot 0,17 \cdot 10^{-3} + 851 \cdot 0,028 \cdot 10^{-3} = 0,073,$$

$$\lg f = -0,5 \cdot 2^2 \frac{\sqrt{\frac{0,073}{2}}}{1 + \sqrt{\frac{0,073}{2}}},$$

откуда

$$f = 0,83. \quad ? \quad = 0,48$$

Окончательно имеем

$$[\text{CO}_3^{''}] = \frac{6 \cdot 10^{-5}}{0,83} = 7,23 \cdot 10^{-5} \text{ г-мол, или } 4,3 \text{ мг/л.}$$

Сравнивая полученные результаты с содержанием $\text{CO}_3^{''}$ в чистом растворе CaCO_3 (3,6 мг/л), видно, что присутствие *посторонних* ионов увеличивает растворимость солей. Особенно сильно увеличивают растворимость двухвалентные ионы, создающие более сильное поле. 7,3 мг/л

Для слабых электролитов при подобных расчетах надо предварительно умножить общую концентрацию каждого электролита на степень его диссоциации.

К сожалению, расчеты с учетом активности, сравнительно легко производимые при малых концентрациях, при переходе к большим становятся слишком сложными и требуют определения дополнительных констант.

Приведенные выше формулы позволяют довольно точно производить расчет при концентрации ионов до 50 мг-экв и с достаточным приближением — при концентрации до 100 мг-экв.

ГЛАВА III

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД

1. Сложность химического состава природных вод

В естественных условиях вода нигде не встречается в химически чистом виде (H_2O), так как в ней всегда оказывается растворенным то или иное количество веществ, с которыми она соприкасается в процессе своего круговорота. Следовательно, природная вода, в отличие от химически чистой воды, всегда представляет собой раствор, и притом часто весьма сложного состава. Под химическим составом природной воды принято понимать весь сложный комплекс газов, ионов, коллоидов минерального и органического происхождения, растворенный в ней в естественных условиях.

Формирование химического состава природных вод начинается еще в атмосфере, так как мельчайшие капли воды, образующиеся при концентрации водяного пара, уже содержат некоторое, хотя и небольшое, количество растворенных веществ. Этими веществами прежде всего являются газы (азот и кислород), составляющие атмосферу, затем мельчайшие частицы солей („ядра конденсации“), поднимаемые ветром вместе с пылью с земли и брызгами морской воды, и, наконец, окислы азота, образующиеся из азота и кислорода воздуха при атмосферных электрических разрядах.

Но основное преобразование воды в раствор начинается только после выпадения ее на земную поверхность. Просачиваясь через почву, вода обогащается солями, органическим веществом и меняет свой газовый состав. Еще большую роль в изменении химического состава воды играют подстилающие почву грунты, с которыми вода вступает в соприкосновение, профильтровавшись через почву.

В дальнейшем химический состав воды будет зависеть от того, куда направит свой путь вода в сложном круговороте, непрерывно совершающемся на Земле.

Состав воды будет различен в зависимости от того, останется ли она в верхних слоях земли или будет вынесена в реки и озера, испарится ли в атмосферу, чтобы начать новый цикл круговорота, или будет вынесена реками в океан. Наконец, своеобразный химический состав вода может приобрести, если проникнет в более глубокие слои земли, где под влиянием высоких температур и давлений будет обогащаться более сложным комплексом растворенных газов и твердых веществ.

Соприкасаясь в своем круговороте с громадным числом разнообразных минералов и веществ, подверженных в той или иной мере растворению, природная вода включает в свой состав значительное число химических соединений, находящихся в различных состояниях. Газы находятся в ней в виде растворенных молекул, большая часть элементов — в виде ионов, многие же элементы — в коллоидном состоянии, причем в этом случае коллоидные частицы всегда содержат несколько элементов.

До настоящего времени в природной воде найдено 45 химических элементов из 98 известных на Земле.

К числу наиболее главных компонентов состава природных вод следует отнести следующие ионы:

хлоридные ионы — Cl'	ионы натрия — Na^+
сульфатные ионы — SO_4''	ионы калия — K^+
гидрокарбонатные ионы — HCO_3'	ионы кальция — Ca^{++}
карбонатные ионы — CO_3''	ионы магния — Mg^{++}
	ионы водорода — H^+

и газы: кислород (O_2), двуокись углерода (CO_2) и сероводород (H_2S).

Из прочих ингредиентов обычно в малых количествах содержатся:

бромидные ионы — Br'	тиосульфатные ионы — $\text{S}_2\text{O}_3''$
иодидные ионы — I'	гидросульфидные ионы — HS'
фторидные ионы — F'	гидросиликатные ионы — HSiO_3'
метаборатные ионы — BO_2'	ионы железа — Fe^{++} , Fe^{+++}
фосфатные ионы — HPO_4'' , $\text{H}_2\text{PO}_4'$	ионы марганца — Mn^{++}
сульфитные ионы — SO_3''	кремневая кислота — H_2SiO_3 и $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
гидросульфитные ионы — HSO_3'	

и из газов: азот (N_2), метан (CH_4), гелий (He) и др.

Остальные вещества находятся в воде в крайне рассеянном состоянии.

Химический состав природных вод с некоторой условностью можно подразделить на пять групп: 1) растворенные газы, 2) главнейшие ионы, 3) биогенные вещества, 4) микроэлементы и 5) органические вещества. Несколько особое положение занимают ионы водорода (H^+), находящиеся в природных водах в очень небольших количествах, но значение которых для выяснения химических и биологических процессов, протекающих в воде, заставляет рассматривать их отдельно от микроэлементов.

2. Общие условия формирования химического состава природных вод

Состав природной воды в качественном и количественном отношении зависит от среды, в которой происходит его формирование, т. е., с одной стороны, от состава и растворимости веществ, с которыми соприкасается вода, с другой — от условий, в которых происходит это взаимодействие.

Происходящие при этом химические и физико-химические процессы весьма разнообразны. Главнейшими из них являются следующие:

- 1) растворение твердых веществ водой;
 - 2) выделение из раствора осадков;
 - 3) поглощение газа водой;
 - 4) выделение газа из
 - 5) обмен ионов между твердым веществом и ионным составом воды (стр. 52, 55);
 - 6) установление равновесия между газовой фазой и ионным составом в равновесных химических системах (стр. 66, 75, 76);
 - 7) окислительно-восстановительные процессы (стр. 70, 71).¹
- Кроме того, указанные чисто химические и физико-химические процессы тесно связаны с группой биохимических процессов, имеющих важное значение для формирования состава природных вод:

- 8) минерализация органического вещества (стр. 97—100),
- 9) фотосинтез, определяющий состав растворенных газов и появление в природной воде значительной части органического вещества (стр. 58, 62, 99).
- 10) биохимические процессы, при которых происходит распад неорганических соединений (SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , H_2S) (стр. 70, 82).

Изменение состава воды под влиянием некоторых из этих процессов (2, 5, 10) называют метаморфизацией воды.

Несколько особо стоят процессы чисто физические, которые сами по себе не могут обусловить появление ионов или растворенных газов в воде, но косвенно часто очень сильно меняют состав природных вод. К ним следует отнести процессы:

- 1) увеличение концентрации растворенных веществ вследствие испарения воды или перехода части ее в лед,
- 2) уменьшение концентрации в результате выпадения атмосферных осадков, конденсации паров воды и ледотаяния,
- 3) смешение вод различного состава.

В естественных условиях в большинстве случаев протекают одновременно несколько взаимосвязанных процессов. Например, растворение солей водой, уменьшая растворимость газов, будет

¹ Можно отметить еще процессы комплексообразования и гидролиза (стр. 85).

способствовать выделению последних из раствора; поглощение CO_2 из атмосферы при определенных условиях вызывает растворение известняков; переход одних веществ в раствор, обуславливает выпадение из него других, менее растворимых веществ; поглощение CO_2 при фотосинтезе вызывает сдвиг равновесия и выпадение в осадок CaCO_3 ; испарение воды вызывает выпадение осадков и выделение газов и т. д.

Степень влияния того или иного процесса на формирование химического состава воды будет зависеть от конкретных естественных условий, в которых она находится.

Рассмотрим процессы, при которых вода, взаимодействуя с окружающей средой, может непосредственно обогащаться ионами и молекулами или выделять их, а также условия, в которых происходит это взаимодействие.

К первой группе процессов, при которых происходит непосредственное обогащение вод ионами и молекулами относятся процессы взаимодействия воды с породами, почвами и организмами. Ко второй группе процессов, косвенно влияющих на химический состав воды, относятся процессы, обусловленные главным образом климатическими особенностями и водным режимом.

Породы. Породы, слагающие земную кору, весьма разнообразны и делятся на изверженные, метаморфические и осадочные. Большинство из них почти не растворимы в воде, и лишь некоторые осадочные породы, включающие минералы, составленные сравнительно хорошо растворимыми солями, растворяются водой. Однако и самые устойчивые породы, подвергаясь воздействию воды, атмосферы, солнца и организмов, с течением времени разрушаются, образуя растворимые продукты. Этот процесс изменения состояния и состава массивных горных пород называется процессом выветривания.

Процесс выветривания протекает очень медленно, но тем не менее именно в результате его деятельности на земной поверхности, вначале слагавшейся только изверженными породами, постепенно образовались осадочные породы, сформировавшие со временем верхнюю часть земной коры. Это происходило в весьма сложных условиях. В результате процессов происходящих внутри Земли, расплавленная магма вырывалась из глубин и изливалась на земную поверхность и, наоборот, осадочные породы опускались вглубь и подвергались при высоких температурах и давлении процессам метаморфизации. В дальнейшем в силу различных денудационных процессов изверженные породы обнажались и оказывались у земной поверхности.

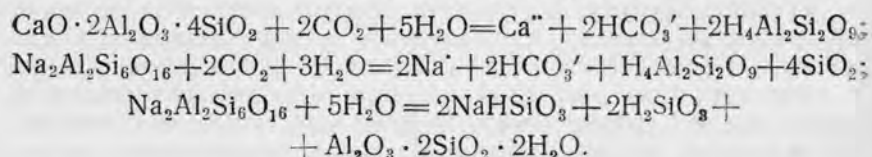
Изверженные и метаморфические породы на земной поверхности подвергаются воздействию колебаний температуры, что при их неоднородности, обусловленной кристаллизацией отдельных составных частей магмы при ее застывании, вызывает их

раздробление. Этому же в сильнейшей мере способствует действие воды при замерзании ее в трещинах пород.

Увеличение удельной поверхности пород под влиянием процесса физического выветривания усиливает химическое воздействие на них угольной кислоты и кислорода; существенную роль при этом играют и организмы. Происходит процесс, изменяющий состав пород, — химическое выветривание.

Процессы физического и химического выветривания протекают на сравнительно небольших глубинах от поверхности, обычно захватывая десятки, реже сотни метров верхнего слоя земной коры, однако они имеют исключительное значение. Даже такие очень прочные массивные кристаллические породы, как граниты, гнейсы, базальты и другие изверженные и метаморфические породы, постепенно размельчаются и, распадаясь, образуют ряд продуктов, из которых особенно распространенными являются глина, песок (в чистом виде кварц — SiO_2) и примешанные к ним различные обломочные материалы.

Для минерализации воды особое значение имеет выветривание различных алюмосиликатов и, в частности, полевых шпатов (ортоклаз, плагиоклаз, альбит, анортит и др.). Разложение их может быть представлено следующими схемами:



Распространенность полевых шпатов, а также других минералов на земной коре показана в табл. 8.

Минералогический состав земной коры
(по А. Е. Ферсману)

Таблица 8

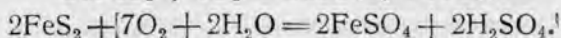
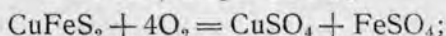
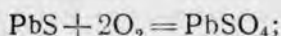
Минерал	%	Минерал	%
Воды (в свободном и поглощенном состоянии)	9	Доломит ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$)	0,1
Кварц, опал, холцедон (SiO_2)	12	Глины	1,5
Магнетит (Fe_3O_4) и гематит (Fe_2O_3)	3,0	Мета-и ортосиликаты	15,0
Гидраты (Fe_2O_3)	0,3	Полевые шпаты	55,0
Кальцит (CaCO_3)	1,5	Слюда	3,0
		Сульфиды	до 0,3
		Фосфаты	до 0,75
		Хлористые соединения	до 0,3
		Фтористые соединения	около 0,2

Как видно, в результате процесса выветривания, наряду с обломочными и нерастворимыми веществами, такими как

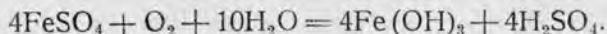
песок и глина, образуются хорошо растворимые соли, которые затем выносятся водой в виде ионов: HCO_3^- , Ca^{++} , Mg^{++} и K^+ , а также в виде производных кремневой кислоты. Выделяются при выветривании массивных кристаллических пород и хлоридные ионы, которые содержатся в них, например в хлорапатите $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}]$, содалите $(3\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\cdot\text{NaCl})$.

Кроме процесса выветривания, протекающего при воздействии угольной кислоты, также существенным в отношении разрушения изверженных пород является окисление сульфидов (пирит — FeS_2 , галенит — PbS , халькопирит — CuFeS_2 , сфалерит — ZnS и др.). Этот процесс ограничен возможностью проникновения кислорода в глубь земли. Однако при некоторых благоприятных условиях зона окисления может распространяться до нескольких сотен метров. Основным источником кислорода в данном случае являются фильтрующиеся вглубь земли природные воды. Нижняя граница зоны сульфидного окисления обычно определяется базисом эрозии.

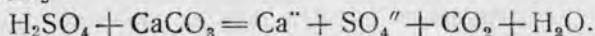
В результате окисления сульфидов тяжелых металлов получаются сульфаты металлов или серная кислота, например



В дальнейшем сульфаты железа окисляются, образуя гидроокись



Серная кислота, энергично вступая во взаимодействие с горными породами, особенно карбонатными, растворяет их, выделяя CO_2



Аналогично могут образоваться ионы Mg^{++} и реже Na^+ .

Процесс окисления сульфидов в геологической истории Земли сыграл весьма важную роль, будучи главнейшей причиной появления сульфатов в породах, следовательно — SO_4^{--} в природных водах. Он медленно протекает и в настоящее время и в условиях рудных месторождений оказывает сильное воздействие на воду, создавая весьма специфический состав кислых вод (стр. 158—160).

О скорости окисления пирита в оптимальных условиях (при непрерывной обработке насыщенной кислородом водой) можно судить по данным, полученным из следующего опыта. При обработке 300 г порошка пирита через 10 месяцев в растворе было обнаружено 27,6 мг $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и 5,7 мг H_2SO_4 .

Процесс выветривания массивных пород протекает очень медленно, однако на протяжении истории земной коры в резуль-

тате его действия образовались мощные толщи осадочных пород, покрывающих большую часть материков и составляющих около 5% общего веса горных пород. Содержание растворимых солей в минералах осадочных пород составляет около 5,8 весовых процента, т. е. $32 \cdot 10^{15}$ т.

Продукты выветривания в течение геологических периодов извлекались текучими водами. Часть ионов при этом аккумуляровалась в бессточных областях, другая выносилась в океан. Б. Б. Польшов полагает, что в отношении подвижности различных элементов, освобождающихся при выветривании массивных горных пород, можно установить определенный порядок (табл. 9).

Таблица 9

Подвижность элементов, освобождающихся при выветривании горных пород	
Характеристика миграционной способности	Элементы
Энергично выносимые	Cl, Br, J, S
Легко выносимые	C, Na, Mg, K
Подвижные	SiO ₂ , P, Mn
Слабо подвижные	Fe, Al, Ti
Практически неподвижные	SiO ₂ (кварц)

В результате этого в океане преобладают ионы легко растворимых (наиболее подвижных элементов) солей (Cl', Na'), встречающихся в земной коре в достаточно больших количествах.

Количественное сопоставление состава морской воды в современных условиях с количеством элементов, образующихся в процессе выветривания горных пород, показывает (стр. 245), что, помимо продуктов разрушения изверженных пород, должен был существовать другой значительный источник пополнения ионами. Наиболее вероятным источником такого пополнения считают вулканические извержения (пары HCl и окислы серы) в первой стадии формирования Земли.

Наряду с многовековой аккумуляцией ионов в океане происходило и происходит в настоящее время выделение их из морской воды в виде солей в осадок. Этот процесс может происходить при соответствующих климатических условиях в обособляющихся участках моря или океана. В результате геотектонических причин, выпавшие на дно соли со временем оказывались на суше, образуя залежи осадочных пород. Действием метеорных и текучих вод морские отложения легко растворимых солей вновь растворялись и переносились в океан, чтобы при соответствующих условиях вновь оказаться на суше, образуя вторичные отложения.

Вполне вероятно, что на протяжении истории Земли происходили неоднократные циклы миграции солей с суши на море и снова на сушу.

Таким образом, между материком и океаном существует непрерывный обмен солей, причем существующий запас их распределен примерно поровну между ними, хотя по ионному составу, в результате указанной выше лучшей миграционной способности Na^+ и Cl^- , последние преобладают в океане. При этом вода, перераспределяя растворенные соли, осуществляет важнейшую геохимическую роль.

Процесс обмена солей между материком и океаном осуществляется не только текучими водами, но и до некоторой степени золотым путем (через воздух). Так, с одной стороны, ветер подхватывает брызги морской воды и переносит их в глубь материков (стр. 120—122), где они осаждаются на поверхность почвы, а с другой — уносит с поверхности почвы в моря и океаны вместе с пылью и частицы солей.

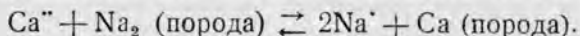
Таким образом, можно видеть, что породы, слагающие земную кору, могут обогащать природные воды ионами, главным образом в результате двух процессов: 1) выветривания изверженных и образовавшихся из них обломочных пород, распад которых протекает хотя и медленно, но непрерывно и 2) растворения солей, находящихся в осадочных породах. Повидимому, на первых стадиях образования осадочных пород на земле процесс выветривания оказывал на минерализацию воды большее влияние, чем процесс растворения солей осадочных пород. Но с накоплением последних роль их возросла и на данной стадии значительно превосходит роль процесса выветривания.

Растворимыми продуктами химического выветривания могут быть следующие соли: карбонат кальция — CaCO_3 , карбонат магния — MgCO_3 , гидрокарбонат натрия — NaHCO_3 , гидрокарбонат калия — KHCO_3 , сульфат калия — K_2SO_4 , сульфат магния — MgSO_4 , хлорид натрия — NaCl и, соответственно, в воде их ионы: Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{--} , производные кремнекислоты, а также прочие микроэлементы.

Значительно легче растворимы в воде многие минералы осадочных пород, особенно те, которые по своему происхождению являются солями, выпавшими в осадок из морей, существовавших в доисторическое время. Осадочные породы морского происхождения, такие как известняки (CaCO_3 и MgCO_3), гипсы ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), каменная соль (NaCl) и другие, широко распространены на земной коре и являются важнейшими источниками обогащения природной воды ионами. Многие из этих минералов, как, например, каменная соль и гипс, непосредственно хорошо растворимы в воде, а другие, как CaCO_3 , переходят в раствор только в присутствии достаточного количества двуокиси углерода (стр. 73—75).

Следовательно, в результате воздействия воды на наиболее распространенные осадочные породы в ней появляются ионы: Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ , HCO_3^- , SO_4^{--} , Cl^- и многие другие.

Помимо прямого растворения в воде, породы влияют на ее ионный состав путем обмена ионов породы с ионным составом воды. Схематически это можно представить следующим образом:



На химический состав воды аналогично воздействуют грунты и илы водоемов.

Процесс ионного обмена имеет значение главным образом для катионов и с количественной стороны еще мало изучен.

Почвы. Почвы представляют собой сложное образование, сформировавшееся в результате взаимодействия пород с органическим веществом (растения, их остатки, микроорганизмы, остатки животных и пр.) при определенных климатических условиях.

Почвенный покров, тесно соприкасающийся с водой, играет большую роль в процессе формирования ее химического состава, особенно первичного, т. е. того, который образуется сразу же после выпадения осадков на почву.

Вода, фильтруясь через почву, выщелачивает растворимые ее части, изменяя свой состав в направлении: 1) увеличения содержания ионов, 2) изменения содержания растворенных газов и 3) увеличения содержания органического вещества.

Приобретаемый при соприкосновении с почвой химический состав воды в сильнейшей мере зависит от характера почвы. Если вода фильтруется через бедные солями торфянисто-тундровые или болотные почвы, то она обогащается большим количеством органических веществ и лишь в очень малой мере ионами. Близкую к этому картину дают подзолистые и супесчаные почвы. Значительно больше обогащают ионами воду черноземные и каштановые почвы, не говоря уже о солонцеватых. Степень влияния различных почв на фильтрующуюся через них воду видна по составу водных вытяжек из некоторых почв (табл. 10).

В водных вытяжках различна не только общая сумма минеральных веществ, но и состав ионов, что видно из данных, приведенных в табл. 11.

После фильтрации воды через почву содержание растворенных газов в ней изменяется: содержание кислорода обычно уменьшается, а двуокиси углерода увеличивается. Происходит это потому, что в почвах обычно содержится некоторое количество органического вещества, на окисление которого расходуется кислород, при одновременном выделении двуокиси углерода.

Почвы могут оказывать влияние не только на формирование первичного химического состава вод, просачиваю-

тощихся сквозь них, но и на уже сложившийся состав фильтрующейся воды. В этом случае, при достаточно тесном и продолжительном контакте с почвой, химический состав воды может подвергнуться существенным изменениям в результате обмена с ионами, находящимися в почве в поглощенном состоянии.

Таблица 10

Состав водных вытяжек некоторых почв
(по Захарову)

Почвы	Сумма минеральных веществ в мг на 1 кг сухой почвы	Сумма органических веществ в мг на 1 кг сухой почвы
Супесь подзолистая, слегка торфянистая	154	1 194
Заболоченная суглинистая (из Чаквы)	629	514
Подзолистый суглинок (Смоленская обл.)	328	572
Светложелтый суглинок	510	321
Черноземный суглинок (Тульская обл.)	240	356
Темнокаштановый черноземный суглинок	380	430
Солонец супесчаный и суглинистый (Астраханская обл.)	1 304	416
Серо-коричневый суглинок засоленный (Муганская степь)	7 800	2 110

Таблица 11

Химический состав водных вытяжек некоторых почв

Почвы	Содержание ионов в мг на 1 кг сухой почвы						
	Cl'	SO ₄ "	CO ₃ "	Mg"	Ca"	Na'	K'
Степной гумусированный темнокоричневый песок	7	12	333	12	121	59	8
Лугово-болотная песчаная почва	68	19	645	32	36	300	99
Солончаковая почва (Ростовская обл.)	2 436	1 491	132	839	2 466	4 085	136

Значительная часть почвы состоит из коллоидных частиц (мицелл), обладающих, как уже указывалось (стр. 28), большой поверхностью и способностью адсорбировать заряженные ионы.

Коллоидный состав образуется преимущественно из SiO₂, Al₂O₃ и других отрицательно заряженных мицелл, поэтому они поглощают главным образом положительно заряженные ионы (катионы). Состав и количество поглощенных почвой катионов

в значительной мере характеризует ее свойства, и каждому типу почв свойственен определенный „поглощающий комплекс“ (табл. 12).

Таблица 12

Состав поглощенных катионов некоторых почв

Почвы	Глубина, см	Горизонты	Ем- кость погло- щения	Содержание поглощен- ных катионов в мг-экв			
				H ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺
Чернозем	0—15	A	53,3	—	46,5	6,8	—
	30—45	B	41,0	—	36,0	5,0	—
	90—105	C	36,8	—	32,1	4,7	—
Торфяно-подзолистая почва	10—15	A ₂	12,1	9,5	1,7	0,9	—
	15—20	A ₂	4,6	3,2	1,0	0,4	—
	30—35	B	4,3	0,3	2,1	1,9	—
	100—105	B	12,4	0,5	6,8	5,1	—
Латерит (Чаква) . .	6—14	A+A ₁	17,6	11,4	2,0	4,2	—
	14—15	B	10,9	8,5	0,9	1,1	—
	40—80	C	12,7	9,3	0,8	2,6	—
	135—175	D	10,9	8,2	0,5	2,2	—
Солонец	0—6		51,1	—	27,0	20,75	3,79
	5—10		43,7	—	22,75	16,72	4,83
	10—24		59,01	—	10,55	32,03	12,51
	24—27		69,21	—	13,85	39,82	15,54

Количество поглощенных катионов определяет емкость поглощения или, по современным понятиям (Б. П. Никольский и В. И. Парамонова), обменную способность (количество мг-экв катионов, за исключением H⁺, находящихся в поглощенном состоянии в 1 кг почвы в равновесии с раствором, имеющим данное значение pH и данную концентрацию обменивающихся катионов), величина которой для различных почв варьирует от 0 до 700 мг-экв на 1 кг сухой почвы.

Кроме адсорбции катионов, в некоторых случаях может происходить и адсорбция почвой анионов (например, латеритовыми почвами). Однако этот процесс, имеющий, повидимому, ограниченное распространение, очень мало изучен.

Катионы поглощающего комплекса могут быть заменены эквивалентным количеством других катионов, которые более энергично удерживаются почвой. По способности к поглощению почвой катионы располагаются в следующей возрастающей последовательности: Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, H⁺.

Наличие избирательной адсорбции у почв в отношении катионов позволяет при соответствующих их концентрациях вытеснять одни другими. Так, если концентрация натрия достаточно велика, то часть ионов кальция из поглощающего комп-

лекса будет вытеснена ионами натрия. Следовательно, между поглощающим комплексом почвы и взаимодействующим с ним ионным составом воды будет устанавливаться подвижное равновесие, при котором количество поглощенных катионов того или иного вида будет зависеть как от адсорбционной способности, так и от их концентрации.

Это равновесие ионного состава воды с поглощающим комплексом (ПК) почвы может быть изображено следующей схемой:



Равновесие сдвигается вправо при увеличении концентрации ионов Na^+ и влево — при ее уменьшении или увеличении содержания ионов Ca^{++} . Это обстоятельство приводит к тому, что в процессе фильтрации чистой воды сквозь почву можно постепенно вымыть из ее поглощающего комплекса все катионы, заменив их ионами H^+ . При нормальном процессе почвообразования атмосферными водами будут вымываться больше всего ионы Na^+ . Поэтому почвы средних широт, например черноземы, будут иметь в составе своего поглощающего комплекса преимущественно Ca^{++} , а затем Mg^{++} . В северных широтах, отличающихся высокой влажностью, из почв обычно вымыты катионы металлов и в поглощающий их комплекс входят ионы H^+ . Ионы водорода, имеющие чрезвычайно малую концентрацию в природных водах (стр. 68), несмотря на высокую поглощаемость почвами, только постепенно вытесняют другие катионы, вступая в поглощающий комплекс. В результате этого процесса образуются характерные кислые почвы Севера, емкость поглощения которых в той или иной мере насыщена ионами H^+ . Воды сравнительно легко разрушают подобную кислую почву и вымывают из нее составные части: окислы железа, алюминия и частично кремния. Состав поглощенных катионов некоторых почв представлен в табл. 12.

Почвы, отдавая воде содержащиеся в них соли, располагают, в свою очередь, источниками пополнения их в виде: 1) продуктов выветривания материнской породы, 2) солей грунтовых вод, 3) остатков отмерших организмов после процесса минерализации, 4) солей, поступающих в почву с дождевыми водами и эоловой пылью.

Организмы. Существенное влияние на химический состав природной воды оказывают живые организмы и продукты их жизнедеятельности. Именно наличие в природной воде живых организмов и органического вещества отличает ее от искусственного раствора тех же солей и газов.

Организмы, населяющие водоемы, влияют на содержание растворенных в воде газов, особенно кислорода и двуокиси углерода (стр. 58, 59, 61, 62), биогенных и органических веществ (стр. 81, 91—100). Продукты распада наземных растений

являются одним из главнейших источников обогащения воды органическим веществом (стр. 92—95), вымываемым из болот, почв и залесенных бассейнов.

Громадную роль в изменении состава природной воды играют микроорганизмы, разлагающие в процессе своей жизнедеятельности органическое вещество на его составные части или создающие его из неорганического вещества (стр. 97—100).

Большое воздействие на химический состав природной воды в ряде случаев оказывает деятельность человека. При современном развитии промышленности и увеличении числа больших городов в водоемы попадает громадное количество сточных и промышленных вод, часто резко нарушающих естественный химический состав воды. В этом отношении особенно неблагоприятны сточные воды бумажно-целлюлозных и других химических предприятий, а также воды, откачиваемые из шахт и рудников (Донбасс, Кузбасс). Большое влияние на состав воды оказывают также создаваемые в засушливых районах оросительные системы. Значительно меняется естественный гидрохимический режим рек и озер в результате строительства каналов и водохранилищ.

Климат. Из факторов, косвенно воздействующих на химический состав природных вод, наиболее важную роль играет климат, создающий как бы общий фон, на котором происходят все процессы, влияющие на формирование состава воды. Поэтому химические и физико-химические процессы в той или иной мере зависят от климатических условий.

Климат прежде всего определяет гидрометеорологические условия, от которых в сильнейшей степени зависит водный режим рек, озер и грунтовых вод. Большое количество выпадающих осадков при невысоких температурах воздуха и, следовательно, небольшом испарении, создает большое увлажнение местности. Усиленный же сток способствует созданию малой минерализации воды из-за большого ее разбавления. Наоборот, малое количество осадков при высоких температурах воздуха, создающих сильное испарение, определяет малую увлажненность водосборов, в результате чего наблюдается повышенная минерализация воды.

Климатические условия определяют тип почвы. На севере, например, развиты торфянисто-тундровые, болотные и подзолистые почвы, хорошо промытые большим количеством выпадающих осадков; поверхностные воды в этих условиях обычно мало минерализованы. В засушливых же районах широко развиты каштановые почвы, сероземы и буроземы, характеризующиеся значительным содержанием легко растворимых солей.

В засушливых областях вследствие сильного испарения создается значительная засоленность почв и грунтов, так как поднимающиеся, по капиллярам к поверхности почвенные и грунтовые растворы испаряются, а соли откладываются. В очень

засушливых районах этот процесс настолько интенсивен, что поверхность почв может иметь белый цвет от выделившихся солей — „выцветов“.

Климатические условия в значительной мере определяют и интенсивность химического выветривания изверженных пород, усиливающегося в условиях резко континентального климата.

Влияние климата на химический состав воды настолько существенно, что часто является решающим фактором, определяющим величину минерализации и ионный состав.

Водный режим. Существенным в отношении формирования химического состава воды является и водный режим водоемов: условия их питания и водообмена. Состав воды рек зависит от времени наступления половодья, от характера их питания (атмосферное, подземное, ледниковое) и от наличия стока с болот и залесенных водосборов. Влияет на изменение химического состава воды рек также и их протяженность, глубина эрозионного вреза, наличие приточности. Имеет значение и то, протекает ли река через озеро, теряется ли в песках и многое другое. Наличие стока для озер часто определяет величину минерализации их воды. Бессточные озера в зоне недостаточного увлажнения всегда имеют повышенную минерализацию воды. Большое значение для характера химического состава воды озера имеет и его размер.

Минерализация подземных вод в сильнейшей мере зависит от скорости движения воды в породе, наличия трещин, глубины залегания вод от поверхности, возможного подтока воды из вышерасположенных горизонтов, фильтрации речных и озерных вод и других условий.

Как видим, влияние условий географической среды, в которой происходит формирование химического состава природных вод, весьма сложно и многообразно.

Помимо влияния рассмотренных выше физико-географических условий, на химический состав воды в конкретной обстановке воздействует еще целый ряд более мелких косвенных обстоятельств, определяемых типом водного объекта и его окружением. Так, состав воды будет меняться под влиянием приточных вод, обладающих различным химическим составом, перемешивания с глубинными водами, подтока грунтовых вод, наличия течений, неравномерности солнечного нагрева отдельных частей водоема и пр. Поэтому химический состав водоема не может быть одинаковым на всем протяжении.

Изменения, происходящие в течение года в характере питания, интенсивности инсоляции, величине испарения, интенсивности биологических процессов и выпадении осадков, создают непрерывное изменение химического состава воды во времени — в течение года и нередко суток. Степень этого изменения у различных водоемов зависит от их размера и ряда других условий, сказываясь, например, очень медленно у глу-

боко залегающих подземных вод и очень быстро у небольших рек. Поэтому так разнообразен химический состав природных вод.

Наблюдающаяся в отдельных участках водоемов изменчивость химического состава воды определяет гидрохимический режим водных объектов. Изучение гидрохимического режима водоемов является одной из основных задач гидрохимии.

3. Растворенные газы

Из растворенных в воде газов наибольшее значение имеют кислород (O_2) и двуокись углерода (CO_2).

Кислород. Кислород находится в природной воде в виде растворенных молекул и его присутствие является обязательным условием для существования большинства организмов, населяющих водоемы, поэтому его изучение представляет большой практический интерес.

На содержание кислорода в воде влияют две группы противоположно направленных процессов: одни обогащают воду кислородом, а другие, наоборот, уменьшают его содержание.

К процессам, обогащающим воду кислородом, следует отнести: 1) обогащение воды кислородом атмосферы и 2) выделение кислорода водной растительностью в процессе фотосинтеза. Обогащение воды кислородом происходит в том случае, если вода не насыщена им, т. е. содержание кислорода в ней меньше, чем должно было бы быть при данной температуре и давлении. Этот процесс может происходить только на поверхности водоемов, вглубь же растворенный кислород передается в результате перемешивания воды волнением, конвекцией и течениями.

Выделение кислорода в результате фотосинтеза происходит при ассимиляции CO_2 водной растительностью (прикрепленной растительностью и фитопланктоном). Процесс фотосинтеза протекает тем сильнее чем более оптимальными являются температура воды, интенсивность солнечного освещения и количество питательных веществ; он может происходить не только на поверхности водоемов, но и на разных глубинах (примерно до 50 м), в зависимости от прозрачности воды, достаточного проникновения солнечного света. Глубина, на которой наиболее интенсивно происходит фотосинтез, зависит от ряда условий и для разных водоемов может быть различной, причем изменяется в разные сезоны года.

К процессам, уменьшающим содержание растворенного в воде кислорода, относятся различные процессы, связанные с потреблением его на окисление органических веществ: дыхание организмов (табл. 13), брожение, гниение органических остатков.

Эти процессы, в отличие от фотосинтеза, происходят в водоеме непрерывно, усиливаясь с повышением температуры.

Кроме этих процессов, уменьшение содержания кислорода в воде может происходить вследствие выделения его в атмосферу. Это будет наблюдаться в том случае, если вода при данной температуре и давлении окажется пересыщенной кислородом.

Таблица 13

Потребление растворенного O_2 зоопланктоном при дыхании

(по А. П. Щербакову)

Название организма	Поглощение кислорода за 24 часа в мг на 1000 особей (самок)				
	2°	5°	10°	20°	25°
Рачки (<i>Diaptomus grasiloides</i>) .	0,86	0,92	1,50	2,84	3,45
Циклопы (<i>Cyclops strenuus</i>) . .	1,80	2,47	3,61	6,97	10,23
Дафнии (<i>Daphnia longispina</i>) .	1,31	1,40	2,60	5,36	6,57

Соотношение интенсивности процессов указанных двух групп определяет содержание растворенного в воде кислорода, при этом оно всегда стремится к достижению нормального положения, т. е. того количества, при котором вода при данной температуре и давлении является насыщенной кислородом (стр. 30). Содержание растворенного кислорода в природных водах колеблется в пределах от 0 до 14 мг/л, редко превышая последнюю величину.

Зависимость интенсивности фотосинтеза от освещения и температуры создает наблюдающиеся в водоемах периодические сезонные и суточные колебания в содержании O_2 . Колебания в содержании O_2 при этом, т. е. амплитуда так называемого суточного хода кислорода, может достигать значительных величин и будет зависеть от соотношения интенсивности процессов, определяющих продукцию кислорода (ассимиляционная деятельность организмов) и его потребление. Так как потребление кислорода сравнительно мало зависит от суточного изменения интенсивности солнечной радиации, а фотосинтез всецело определяется ею, то в течение дня будет происходить накопление O_2 , а в темное время суток только расходование его. Соответственно этому максимальные количества O_2 в воде будут наблюдаться примерно после полудня (в момент, когда уменьшающееся количество продуцируемого O_2 будет равно количеству потребления минимальное — ранним утром (в момент, когда растущее продуцирование O_2 будет равно количеству его потребления).

Содержание O_2 в воде обычно выражают в мг/л или, как принято при изучении морей, в мл/л. Однако эта абсолютная

форма выражения содержания O_2 не определяет степени насыщения воды кислородом при данных условиях.

Поэтому для оценки относительного содержания O_2 применяют еще форму выражения в процентах по отношению к тому количеству O_2 , которое характеризует растворимость O_2 при данной температуре, давлении и минерализации воды. Для вычисления относительного содержания O_2 пользуются специальными таблицами, в которых приводятся нормальное содержание O_2 при различной температуре, солености воды¹ и нормальном атмосферном давлении (760 мм).

Вычисление относительного содержания O_2 производится по формуле

$$O_2 \text{ ‰} = \frac{a \cdot 100 \cdot 760}{N \cdot P},$$

где a — количество O_2 (в мг/л), найденное анализом; N — нормальное количество O_2 при данной температуре и давлении 760 мм (из таблиц); P — давление.

Относительное содержание O_2 иногда выражают в процентах отклонения от нормального содержания, т. е. 90% насыщения воды O_2 изображают как -10% , а 105% как $+5\%$.

При указанном способе выражения содержания O_2 допускается ряд условностей. Особенно существенной из них является выбор давления. Медленность процессов инвазии и диффузии не дает уверенности в том, что наблюдающееся в момент определения O_2 давление атмосферы соответствует тому, при котором действительно происходил тот или иной процесс, так как давление подвержено значительным изменениям. Еще в большей мере это относится к глубинным горизонтам водоемов, поскольку совершенно неизвестно, каково было давление, когда данная вода на поверхности водоема насыщалась кислородом.

Другая условность заключается в том, что таблицы растворимости кислорода составлены из расчета на парциальное давление O_2 в 0,209 атм, т. е. содержание его в абсолютно сухом воздухе, в то время как в обычном воздухе всегда содержатся водяные пары. Нетрудно подсчитать, что при температуре 30°, при которой давление водяных паров в воздухе будет равно 31,6 мм, нормальное содержание O_2 будет не 7,98, а 7,52 мг/л, т. е. разность составит 0,46 мг/л. Наконец, таблицами часто пользуются для солоноватых водоемов, хотя в их воде наблюдается другое соотношение между ионами, чем в морской воде. Все же относительная форма выражения удобна для исследования различных процессов и ею пользуются, несмотря на указанные условности. При этом для всех глубин

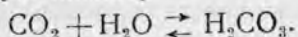
¹ Океанологические таблицы. Гидрометеиздат, 1940.

водоема принимается среднее годовое давление атмосферы в данной местности.

Относительное содержание O_2 в природных водах иногда значительно превышает его нормальное содержание. Это происходит либо в результате процесса фотосинтеза при недостаточном интенсивном перемешивании слоев воды, либо вследствие влияния чисто физических причин, например повышения температуры воды. В последнем случае, если O_2 не успел выделиться в атмосферу, в воде оказывается некоторый избыток его против нормального содержания при новой температуре воды (явление гистерезиса). Более частые и более значительные пересыщения воды кислородом происходят под влиянием фотосинтеза. Так, например, П. П. Воронков при исследовании Рыбинского водохранилища неоднократно наблюдал увеличения насыщенности воды кислородом свыше 200%. Бердж и Джедди 26 августа 1909 г. в оз. Нейтц на глубине 4,5 м обнаружили 36,47 мг O_2 /л, что при температуре 7° соответствует 295,5% насыщения. В. П. Матвеевым приводится для Тюпского залива оз. Иссык-Куль (18 августа 1928 г.) на глубине 0,25 м величина 20,70 мг O_2 /л, что соответствует 269,4% насыщения. Н. М. Книпович наблюдал в Азовском море в начале августа 1915 г. на глубине 25 м 158 и 168% насыщения. Наконец, Кнауте в небольшом водоеме при обильном развитии сине-зеленых водорослей наблюдал в январе непосредственно подолдом 69,2 мг O_2 /л, т. е. 478% насыщения.

Приведенные величины относительного содержания O_2 в природных водах являются предельными, обычно же превышение нормальных количеств достигает всего нескольких процентов и быстро сглаживается благодаря перемешиванию водных масс.

Двуокись углерода. Двуокись углерода находится в воде главным образом в виде растворенных молекул газа (CO_2). Однако часть их (около 1%) вступает во взаимодействие с водой, образуя угольную кислоту



Обычно же не разделяют CO_2 от H_2CO_3 и под двуокисью углерода подразумевают их сумму ($CO_2 + H_2CO_3$).

Двуокись углерода находится в том или ином количестве почти во всех природных водах, однако при малой концентрации ионов водорода (рН выше 8,5) количество двуокиси углерода столь незначительно, что практически может не приниматься во внимание.

Источником двуокиси углерода в природных водах являются прежде всего процессы окисления органического вещества с выделением CO_2 , происходящие как непосредственно в воде, так и в почвах и илах, с которыми соприкасается вода. Сюда относятся дыхание водных организмов и различные виды бро-

жения распадающихся органических остатков. Обогащают воду двуокисью углерода и сложные геохимические процессы, происходящие в глубинных слоях земли, связанные с изменениями, происходящими в осадочных породах. Показателем этого часто является содержание весьма больших количеств CO_2 в водах глубинных источников.

Поглощение CO_2 из атмосферы наблюдается почти исключительно в морях и очень редко в водах суши, так как последние обычно содержат CO_2 в количествах больших чем это должно быть для равновесия с атмосферой (стр. 78—79). Действительно, в атмосфере содержится CO_2 всего 0,03%, т. е. 0,0003 атм. Согласно закону растворимости газов при

этом парциальном давлении в воде, не содержащей ионов, должно растворяться следующее количество CO_2 :

$$P = 1970 \cdot 0,0003 = 0,59 \text{ мг } \text{CO}_2/\text{л} (15^\circ).$$

Между тем на материке только сильно минерализованные воды и воды у поверхности водоемов летом содержат близкие к этому количества CO_2 .

Из процессов, направленных на уменьшение CO_2 в природных

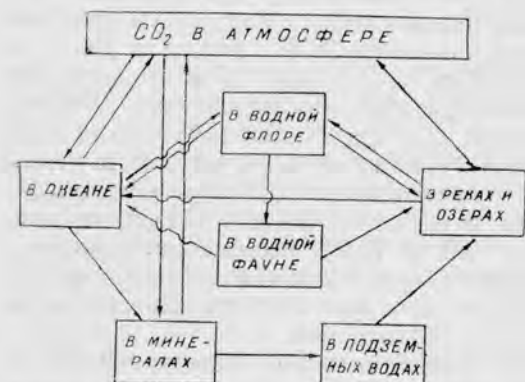


Рис. 9. Схема круговорота CO_2 и производных угольной кислоты в природе.

ных водах важнейшими являются: 1) удаление CO_2 в атмосферу из-за пересыщенности воды CO_2 , 2) расходование CO_2 на перевод карбонатных пород в раствор и 3) потребление CO_2 водной растительностью при фотосинтезе, оказывающее в верхних слоях открытых водоемов настолько большое влияние на содержание CO_2 , что в ряде случаев наблюдается (летом в хорошо освещаемых и прогреваемых слоях воды) почти полное исчезновение CO_2 из раствора и как результат этого — увеличение pH выше 8,4.

Растворенная в природных водах двуокись ^{углерода} кислорода благодаря легкости своего перехода в атмосферу, в ионы и, наконец, в живые организмы, является важнейшим фактором миграции углерода в природе. Направление процессов выделения и поглощения CO_2 в природных водах, как одного из звеньев общего круговорота углерода на Земле, показано на рис. 9.

Содержание CO_2 в природных водах колеблется в очень широких пределах — от нескольких десятых долей до несколь-

ких сотен мг/л. Наименьшее ее количество наблюдается в морях, наибольшее — в подземных водах.

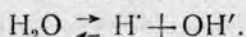
В реках и озерах из-за постоянного выделения в атмосферу, а также значительного потребления при фотосинтезе, содержание CO_2 редко превышает 20–30 мг/л.

Прочие газы. Присутствие сероводорода в природной воде вследствие легкого его окисления сравнительно редкое явление. Количество его чаще всего не превышает несколько десятков мг/л, обычно же оно значительно меньше. При парциальном давлении H_2S в атмосфере, равном нулю, длительное присутствие его в поверхностных водах невозможно. Кроме того, H_2S легко окисляется кислородом, растворенным в воде (стр. 80). Поэтому в реках и озерах H_2S наблюдается лишь иногда в придонных слоях, главным образом в зимний период, когда затруднена аэрация водной толщи.

В подземных водах сероводород встречается гораздо чаще, особенно в глубинных водах.

4. Концентрация ионов водорода

Ионы водорода появляются даже в химически чистой воде, в результате ее частичной диссоциации



Степень этой диссоциации очень мала, и из 10 000 000 молекул воды только одна распадается на ионы. Выражая концентрацию веществ, образующихся в результате диссоциации воды, в соответствии с законом действующих масс, имеем

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = K_w = 1,8 \cdot 10^{-16}.$$

Величина $[\text{H}_2\text{O}]$ есть количество грамм-молей недиссоциированной воды в 1 л, т. е. $\frac{1000}{18}$. Подставляя эту величину в данное уравнение, получим так называемое ионное произведение воды

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = [\text{H}_2\text{O}] \cdot 1,8 \cdot 10^{-16} = \frac{1000 \cdot 1,8 \cdot 10^{-16}}{18} = 10^{-14}.$$

При диссоциации молекулы воды получается равное число ионов H^+ и OH^- , поэтому ионные концентрации их равны, т. е. $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$.

Следовательно, в химически чистой воде

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ г-ион/л.}$$

Носителем кислотных свойств в растворе является ион водорода $[\text{H}^+]$, а основных свойств — гидроксильный ион $[\text{OH}^-]$. В химически чистой воде они присутствуют в равных количе-

ствах, поэтому химически чистая вода является строго нейтральной. Очевидно, что при нейтральной реакции концентрация ионов водорода будет равна 10^{-7} г-мол/л, или, учитывая, что ионный вес Н' очень близок к единице, концентрация ионов водорода будет равна 10^{-7} г/л.

Для того чтобы избавиться от неудобства обозначения концентрации ионов водорода через отрицательные степенные показатели, принято концентрацию Н' выражать через ее степенной показатель, взятый с обратным знаком, обозначая ее в этом случае через особый символ рН. Следовательно, $pH = -\lg[H']$.

Очевидно, что нейтральная реакция раствора будет при $pH=7$, так как $[H'] = 10^{-7}$ г/л. При большем рН (меньшей концентрации ионов водорода) реакция будет щелочная; наоборот, при более низком рН (большей концентрации Н') реакция будет кислая. Эта зависимость видна из табл. 14

Таблица 14

Значение рН воды в зависимости от содержания ионов Н'

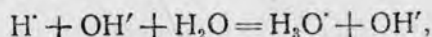
[H'] в г-ион				рН				Реакция
10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}		1	2	3		Кислая
10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}		4	5	6		Слабо кислая
10^{-7}				7				Нейтральная
10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}		8	9	10		Слабо щелочная
10^{-11}	10^{-12}	10^{-13}	10^{-14}	11	12	13	14	Щелочная

Переход от рН к содержанию ионов Н' и, наоборот, осуществляется решением вышеприведенного логарифмического уравнения. Допустим, что требуется найти рН раствора при $[H'] = 1,36 \cdot 10^{-3}$; $pH = -\lg(1,36 \cdot 10^{-3}) = -\lg 1,36 - (-3) = -0,13 + 3 = 2,87$.

Если же $pH=7,5$, то концентрация ионов водорода определяется так

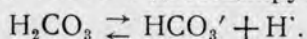
$$\lg [H'] = -pH = -7,5 = +0,5 - 8; [H'] = 0,000000316 = 3,16 \cdot 10^{-8} \text{ г/л.}$$

Согласно современным воззрениям, ион Н' (протон) в водном растворе гидратируется, образуя ион гидроксония или гидрония



поэтому понятие „концентрация ионов водорода“ становится до некоторой степени условным.

В природной воде, являющейся сложным раствором, концентрация ионов H^+ зависит не от диссоциации собственно воды, а главным образом от соотношения количества угольной кислоты и ионов HCO_3' и CO_3'' и в меньшей мере — от остальных ионов. Угольная кислота диссоциирует на ионы



Выражая концентрации реагирующих веществ в соответствии с законом действия масс, получим

$$\frac{[H^+] \cdot [HCO_3']}{[H_2CO_3]} = K_1,$$

откуда

$$[H^+] = \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3']} \cdot K_1,$$

т. е. концентрация ионов водорода прямо пропорциональна количеству H_2CO_3 и обратно пропорциональна содержанию HCO_3' . Поэтому в водах, где наблюдается скопление CO_2 , величина pH обычно уменьшается и, наоборот, при выделении CO_2 из воды величина pH увеличивается.

В воде, не содержащей растворенных солей, вследствие растворения угольного ангидрида реакция становится слабо кислой. Например, в дистиллированной воде, при равновесии ее с CO_2 , атмосферы, нормально содержится $6 \cdot 10^{-4}$ г CO_2 , т. е. $1,36 \cdot 10^{-5}$ г-мол CO_2 . Следовательно,

$$[H^+] = \sqrt{K_1 \cdot H_2CO_3} = \sqrt{3 \cdot 10^{-7} \cdot 1,36 \cdot 10^{-5}} = 2 \cdot 10^{-6},$$

т. е.

$$pH = 5,7.$$

Наименьшее значение, которое может принимать pH воды при условии, что раствор находится в атмосфере CO_2 , будет около 2,8. Действительно, растворимость CO_2 в дистиллированной воде при 0° и парциальном давлении 1 атм равна 3,35 г/л, или 0,076 г-мол. Следовательно, аналогично вышеприведенному

$$[H^+] = 0,076 \cdot 3 \cdot 10^{-7} = 1,51 \cdot 10^{-3},$$

т. е.

$$pH = 2,82.$$

Однако практически парциальное давление CO_2 редко может достигать указанных величин, к тому же в природной воде присутствуют ионы HCO_3' , значительно повышающие значение pH.

Поскольку концентрация ионов H^+ в воде в основном определяется соотношением между H_2CO_3 , HCO_3' и CO_3'' , можно рас-

считать величины рН, которые будут соответствовать различным величинам содержания HCO_3' и Ca'' в воде.

Если

$$\frac{a\text{H}' \cdot a\text{CO}_3''}{a\text{HCO}_3'} = K_2 = 4,01 \cdot 10^{-11}$$

и

$$a\text{CO}_3'' \cdot a\text{Ca}'' = S_{\text{CaCO}_3} = 3,6 \cdot 10^{-9},$$

то, решая эти два уравнения относительно H' и переходя от активностей к концентрациям, имеем

$$\text{H}' = \frac{K_2}{S_{\text{CaCO}_3}} \cdot f' \cdot [\text{HCO}_3'] \cdot f'' \cdot [\text{Ca}''].$$

Вычислим по этому уравнению значение рН, исходя из близкого к реальности предположения, что содержание Mg'' возрастет с увеличением HCO_3' в следующей последовательности:

при HCO_3'	равном	1	мг-экв	$\text{Mg}'' = 0,2$	HCO_3'
при HCO_3'	"	2	"	$\text{Mg}'' = 0,3$	HCO_3'
при HCO_3'	"	3	"	$\text{Mg}'' = 0,35$	HCO_3'
при HCO_3'	"	4	"	$\text{Mg}'' = 0,4$	HCO_3'
при HCO_3'	"	5	"	$\text{Mg}'' = 0,45$	HCO_3'
при HCO_3'	"	6	"	$\text{Mg}'' = 0,5$	HCO_3'

Допускаем условно отсутствие в воде ионов SO_4'' и Cl' .

Коэффициенты активности одно- и двузарядных ионов рассчитываем по ионной крепости раствора обычным способом (стр. 42).

Результаты вычисления рН, при вышеуказанных условиях и наличии установившегося равновесия между H_2CO_3 , HCO_3' и CO_3'' , приводятся на рис. 10 (кривая I).

Как видно, при изменении содержания HCO_3' от 1 мг-экв (61 мг $\text{HCO}_3'/\text{л}$) до 6 мг-экв (366 мг $\text{HCO}_3'/\text{л}$) значение рН падает от 8,44 до 7,20. При дальнейшем повышении содержания HCO_3' , что вообще редко наблюдается в природной воде, величина рН медленно понижается. При уменьшении содержания HCO_3' ниже 1 мг-экв может резко повыситься значение рН, и при $\text{HCO}_3' = 0,5$ мг-экв ($\text{Mg}'' = 0,1$ мг-экв и $\text{Ca}'' = 0,4$ мг-экв) рН достигает 8,98.

Однако при столь малом содержании HCO_3' и высоком рН положение карбонатной системы будет весьма неустойчивым, так как равновесное содержание H_2CO_3 в воде при данных условиях равно только $0,34 \cdot 10^{-5}$ г-мол, т. е. значительно меньше того, которое соответствует равновесию с CO_2 атмосферы ($1,34 \cdot 10^{-5}$ г-мол). Происходящее при этом поглощение CO_2 из атмосферы будет понижать рН воды.

Следовательно, для очень маломинерализованных вод (при HCO_3' меньше 1 мг-экв) величины pH выше 8,5 будут неустойчивы. Такие значения pH обычны для дневных часов летнего периода, когда происходит усиленное потребление CO_2 водной растительностью.

Наиболее устойчивой карбонатная система может быть при $\text{HCO}_3' = 1,05$ мг-экв (если $\text{Ca}'' = 0,8\text{HCO}_3'$ и $\text{Mg}'' = 0,2\text{HCO}_3'$) и pH, равном 8,40. В этом случае H_2CO_3 в воде находится в равновесии с CO_2 атмосферы, а содержание Ca'' и CO_3''

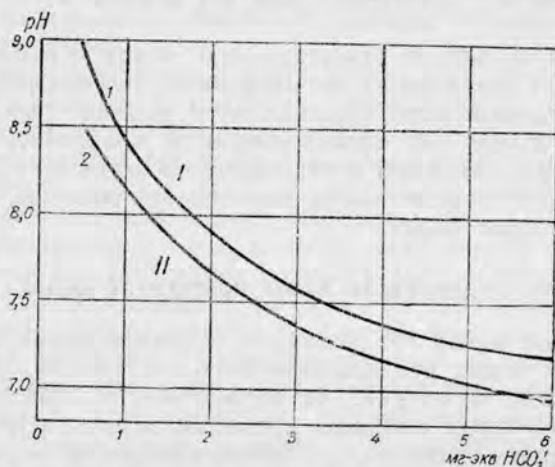
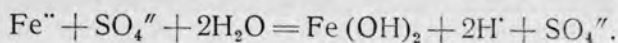


Рис. 10. Изменение величин pH речной воды в зависимости от содержания HCO_3' и Ca'' при условии соблюдения произведения растворимости $a\text{Ca}'' \cdot a\text{HCO}_3' = 3,6 \cdot 10^{-9}$. Кривая II рассчитана для удвоенного количества Ca'' .

удовлетворяет произведению активности данных ионов, равному $3,6 \cdot 10^{-9}$.

Повышение концентрации H_2CO_3 в воде, даже до сравнительно небольших абсолютных величин, может при малом содержании HCO_3' сильно понизить pH. Так, например, при содержании $\text{CO}_2 = 5$ мг/л и $\text{HCO}_3' = 30$ мг/л pH соответствует 7,16, а при содержании $\text{HCO}_3' = 12$ мг/л pH уменьшается до 6,76. Поэтому в маломинерализованных водах, имеющих постоянный источник обогащения CO_2 , будет наблюдаться пониженное значение pH.

В отдельных случаях (шахтные воды и воды зоны сульфидного окисления) на величину pH природных вод оказывает влияние гидролиз железистых солей



На величину pH в водах, содержащих значительное количество гумусовых веществ, вымываемых из болот и лесных почв, большое влияние оказывает диссоциация органических кислот. Так, В. В. Пономаревой показано, что один из главных компонентов гумусового комплекса болотных вод группа фульвокислот является весьма сильной кислотой (0,01 *N* раствор ее имеет pH, равное 2,60).

Поэтому железистым и болотным водам свойственны несколько пониженные величины pH, нередко ниже 4,0. Обычно для большинства природных вод pH изменяется в пределах 6,5—8,5.

Несмотря на малую концентрацию ионов водорода в природных водах значение их весьма велико. Концентрацией ионов H^+ в значительной мере определяются условия развития биологических процессов, характеризуются практически важные качества воды, например агрессивные свойства ее в отношении бетона, а также определяются химические процессы, протекающие в природных водах.

5. Главнейшие ионы природной воды

Хлоридные ионы. По общему содержанию хлоридных ионов в природных водах они должны быть поставлены, по сравнению с другими анионами, на первое место. Содержание их изменяется в самых широких пределах. В реках и озерах, особенно северных районов, с заболоченными и подзолистыми почвами содержание Cl^- в воде ничтожно мало и измеряется миллиграммами и даже десятками миллиграмма в литре. С увеличением же минерализации воды содержание Cl^- увеличивается как абсолютно, так и относительно прочих ионов. В морях и значительной части соляных озер Cl^- является главным анионом. Встречаются озера, в которых количество Cl^- достигает 170 г/кг и выше. Такая распространенность ионов Cl^- объясняется отчасти хорошей растворимостью хлористых солей по сравнению с другими солями в природной воде. Растворимость $NaCl$ составляет около 26%, а $MgCl_2$ и $CaCl_2$ еще больше, между тем как растворимость $CaSO_4$ и $CaCO_3$ значительно ниже. Вследствие этого при увеличении минерализации воды прочие анионы, достигая величины произведения растворимости с соответствующими катионами, обычно начинают переходить в осадок, уступая место Cl^- .

Хлоридные ионы имеют исключительно широкое распространение в природных водах, и хотя иногда и в очень малых количествах, но все же присутствуют почти во всех природных водах. Этому в значительной мере способствует деятельность человека, так как большое промышленное и физиологическое значение $NaCl$ способствует рассеянию его по земной поверхности.

Ионы Cl' не усваиваются растениями и бактериями и выделяются в свободном состоянии организмами животных.

Поэтому круговорот их в земной коре сравнительно несложен, однако, вследствие обилия NaCl на земной поверхности, протекает в огромных масштабах и в нем принимают участие колоссальные залежи хлористых солей осадочных пород.

Помимо осадочных пород, источником ионов Cl' в воде могут быть и продукты выветривания магматических пород, в которых Cl' присутствует в рассеянном состоянии, главным образом в виде хлорпатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ и содалита $3\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{NaCl}$. Наконец, значительная часть Cl' попадает в воду с вулканическими выбросами.

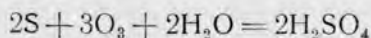
Ионы Na' появляются в природных водах главным образом при растворении NaCl , поэтому соотношение Cl' с Na' в воде должно примерно соответствовать $[\text{Cl}'] = [\text{Na}']$. В случае другого генезиса ионов Na' это соотношение изменяется в сторону их увеличения: $[\text{Cl}'] < [\text{Na}']$. В случае же сильно минерализованных вод оно может быть обратным: $[\text{Cl}'] > [\text{Na}']$. В осадочных породах соли CaCl_2 и MgCl_2 встречаются очень редко, и при их полном отсутствии разность $[\text{Cl}'] - [\text{Na}']$ характеризует ту часть эквивалентов Na' и K' , которая замещена в результате обменной адсорбции на Ca'' и Mg'' .

Сульфатные ионы. Сульфатные ионы являются важнейшими анионами природной воды и вместе с ионами Cl' составляют главную часть анионного состава воды морей и сильно минерализованных озер. В водах с большой минерализацией содержание ионов SO_4'' обычно уступает Cl' , но в большей части умеренно минерализованных и особенно в маломинерализованных водах они значительно преобладают.

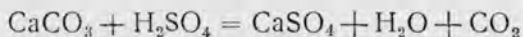
Ионы SO_4'' , так же как и ионы Cl' , распространены повсеместно, и в редких случаях поверхностные воды не содержат их хотя бы в малых количествах. В водах большинства пресных озер количество SO_4'' выше, чем в водах рек, на больших глубинах морей SO_4'' часто совсем не наблюдается вследствие восстановительных процессов (стр. 70). В засушливых районах встречаются поверхностные и подземные воды с содержанием SO_4'' до нескольких тысяч мг/л.

Содержание SO_4'' в природных водах лимитируется присутствием в воде ионов Ca'' , которые образуют с SO_4'' сравнительно малорастворимый CaSO_4 . Из данных по растворимости CaSO_4 следует, что при эквивалентных количествах Ca'' и SO_4'' последнего должно быть около 1,5 г/л, однако из-за влияния прочих ионов, уменьшающих коэффициент активности в произведении растворимости $f_{\text{Ca}}' [\text{Ca}'] \cdot f_{\text{SO}_4}'' [\text{SO}_4''] = 6,1 \cdot 10^{-5}$, а также вследствие меньшего содержания Ca'' , в минерализованных водах часто наблюдаются несколько большие количества SO_4'' . В океане, например, при общем содержании солей 35 г/кг и Ca'' около 0,208 г/кг содержание SO_4'' достигает 2,7 г/кг.

Основными источниками растворенных в воде сульфатов являются различные осадочные породы, в состав которых входит гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Источниками $\text{SO}_4^{''}$ в природной воде служат и процессы окисления самородной серы, протекающие по уравнениям



и

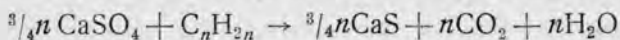


и окисления широко распространенных в земной коре сульфидных соединений, подробно рассмотренных выше (стр. 49).

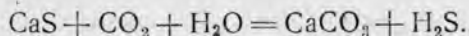
Значительные количества сульфидов, и особенно H_2S , выделяются при вулканических извержениях и окисляются до $\text{SO}_4^{''}$. На содержание сульфатов в природных водах оказывают влияние процессы распада и окисления органических веществ растительного и животного происхождения, содержащих серу. Поэтому вблизи населенных пунктов присутствие $\text{SO}_4^{''}$ в воде, особенно грунтовой, часто является результатом загрязнения ее промышленными и бытовыми отбросами.

В природных водах, в результате того, что присутствие $\text{SO}_4^{''}$ обусловлено преимущественно растворением CaSO_4 (даже при окислении сульфидов конечным продуктом получается главным образом CaSO_4), обычно наблюдается соотношение: $[\text{SO}_4^{''}] < [\text{Ca}^{''}]$. Обратное соотношение в большинстве случаев указывает на метаморфизацию воды с обменом $\text{Ca}^{''}$ на другой катион, что характерно главным образом для сильно минерализованных вод.

Сульфатные ионы не являются устойчивыми, так как сера в природных условиях проходит сложный круговорот, в который в значительной мере вовлечены и сульфаты, находящиеся в природных водах. При отсутствии кислорода сульфаты могут быть восстановлены до сероводорода. Такого рода процесс, например протекающий в глубинных зонах морей и в водах нефтеносных месторождений, ранее объяснялся восстановлением сульфатов органическим веществом, и в этом случае он может быть изображен следующей схемой:



и



В настоящее время основную роль в восстановлении сульфатов приписывают действию сульфатредуцирующих бактерий, которые в анаэробных условиях, в процессе своей жизнедеятельности, в присутствии органического вещества восстанавливают $\text{SO}_4^{''}$ до H_2S . Так, например, в морях подобное действие производят бактерии *Microspira*. Присутствие сульфатредуцирующих бактерий обнаружено в водах нефтеносных место-

рождений на глубинах до 2000 м. В дальнейшем получающийся H_2S при соприкосновении с воздухом вновь окисляется сначала до серы



а затем до сульфатов.

Несколько иначе протекает другой цикл круговорота. Растения извлекают из почвы растворенные в воде сульфаты и усваивают серу для построения белкового вещества. Часть ее затем попадает в виде растительной пищи в животный организм и при разрушении живой клетки сера освобождается в виде сероводорода. Этот процесс может быть вновь окислен до сульфатов. Весь круговорот может быть изображен схемой, представленной на рис. 11.

Ионы щелочных металлов. Из ионов щелочных металлов в природных водах в наибольших количествах находятся ионы Na^+ , в значительно меньших количествах — K^+ , а из прочих ионов встречаются в заметном содержании лишь Rb^+ (в морской воде около 0,2 мг/л) и Li^+ (в морской воде около 0,1 мг/л). Ионы Na^+ , по распространенности среди катионов стоят на первом месте, составляя больше половины общего содержания всех остальных катионов в природной воде. По-

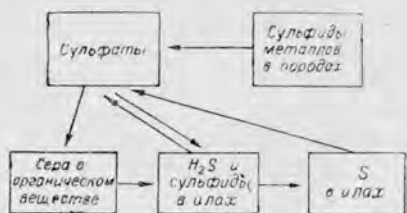


Рис. 11. Схема круговорота серы в природе.

добно Cl^- , ионы Na^+ являются характерными ионами сильно минерализованных вод. В маломинерализованных водах содержание их очень невелико — в пределах нескольких миллиграммов, реже — нескольких десятков миллиграммов на 1 л. С повышением минерализации воды содержание Na^+ резко увеличивается, и в водах, имеющих несколько граммов ионов Na^+ на 1 кг, они в большинстве случаев являются преобладающими катионами. В морской воде ионы Na^+ составляют около 84% от веса всех катионов.

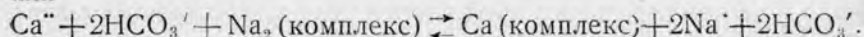
Важнейшим источником Na в природных водах являются его залежи (преимущественно в виде хлористых солей), находящиеся среди различных осадочных пород морского, а в засушливых районах и континентального происхождения.

Другим первоисточником ионов щелочных металлов в природной воде являются продукты, получающиеся при выветривании коренных пород (стр. 48). Натрий составляет около 2,5% минералов земной коры и широко распространен среди различных алюмосиликатов (плагиоклаз, альбит, нефелин и др.), а калий, при почти такой же распространенности, содержится главным образом в кислых изверженных породах (ортоклаз, мусковит, а также плагиоклаз, биотит и др.).

Повсеместное распространение алюмосиликатов на земной поверхности объясняет присутствие ионов щелочных металлов почти во всех природных водах. Кроме того, в ряде случаев происходит обменная адсорбция Ca^{++} с Na^+ в породах, в результате чего в растворе взамен Ca^{++} появляется эквивалентное количество Na^+ по схеме



или



Количество ионов K^+ обычно составляет около 4—10% от содержания Na^+ . Наиболее высокий процент ионов K^+ наблюдается в маломинерализованных водах. Но это соотношение под влиянием местных условий часто нарушается.

Большое содержание в природных водах Na^+ по сравнению с K^+ объясняется, с одной стороны, лучшим поглощением K^+ , поглощающим комплексом почв и пород, а с другой — тем, что K^+ , являясь питательным веществом, необходимым для растений, извлекается ими в гораздо больших количествах, чем Na^+ . Действительно, как видно из табл. 15, в изверженных породах содержание Na^+ и K^+ почти одинаково.

Таблица 15

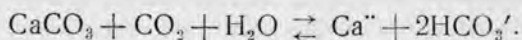
Содержание щелочных металлов в породах и воде (в ‰)
(по Гольдшмидту)

Элемент	Изверженная порода	Глина	Морская вода
Li	0,005	0,005	0,000007
Na	2,83	1,0	1,07
K	2,60	2,6	0,038
Rb	0,03	0,4	0,00002
Cs	0,001	0,001	0,0000002

В глинне, благодаря большей адсорбции K^+ , его содержание выше чем Na^+ , а в морской воде, в результате поглощенности K^+ породами, содержание его уже значительно меньше. Таким образом, несмотря на меньшую растворимость солей натрия, чем калия, ионы Na^+ оказываются значительно более распространенными в природной воде.

Ионы магния и кальция. Ионы магния встречаются почти во всех природных водах и по общему количеству среди катионов они уступают только натрию. Вместе с тем сравнительно редко встречаются воды, где доминирующими катионами являются ионы Mg^{++} . Обычно же в маломинерализованных водах доминирует Ca^{++} , в сильно минерализованных — Na^+ .

Основным источником Ca^{++} в природных водах являются известняки. Они растворяются угольной кислотой, находящейся в воде, которая вступает с ними во взаимодействие по уравнению



Реакция эта обратима, и содержание Ca^{++} и HCO_3^- в растворе зависит, как видно из уравнения, от находящейся в равновесии с ними двуокиси углерода. Уменьшение количества последней вызывает протекание реакции справа налево и пе-

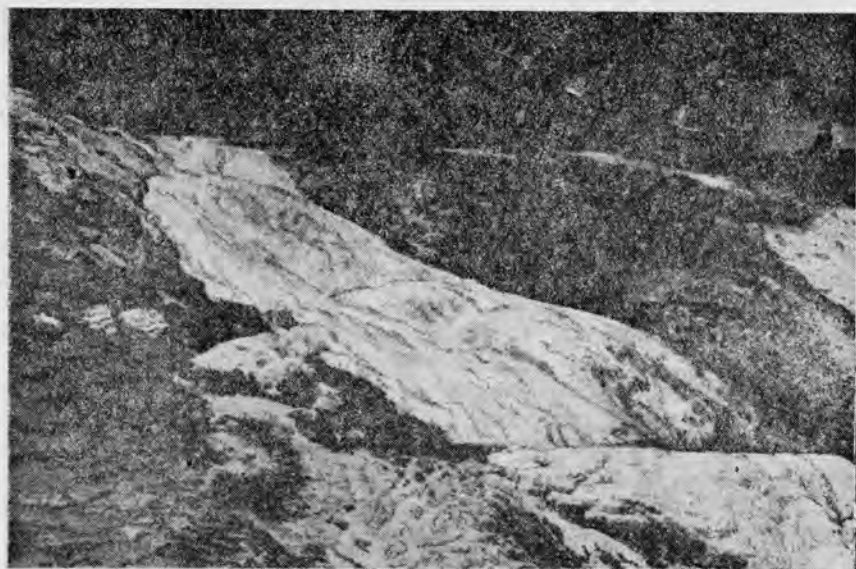


Рис. 12. Выделение известкового туфа из подземных источников (Кавказ).

ревод гидрокарбонатных ионов в карбонатные, которые с ионами Ca^{++} образуют труднорастворимый CaCO_3 , выпадающий в виде осадка. Это наблюдается, например, при выходе подземных источников с большим содержанием HCO_3^- на земную поверхность, при котором резкое уменьшение парциального давления CO_2 вызывает выделение CO_2 в атмосферу и выпадение CaCO_3 в виде известкового туфа (рис. 12). В еще большей мере это происходит в океане, куда реки выносят большое количество Ca^{++} и HCO_3^- .

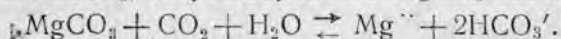
Из образующихся пересыщенных растворов CaCO_3 извлекается организмами, употребляющими его на построение своего скелета. После отмирания этих организмов из их остатков образуются мощные пласты известняков, которые с течением времени, при поднятии дна океана, оказываются на поверх-

ности земли. Именно таким путем образовались многочисленные залежи известняков на земной поверхности. О масштабах данного процесса выделения CaCO_3 можно судить по размерам образующихся пластов, достигающих сотен метров, как, например, толща силурийских известняков вблизи южного побережья Финского залива.

Карбонаты кальция, помимо указанного процесса образования известняков, получают в природных условиях и при разрушении горных пород, в частности алюмосиликатов, благодаря чему они широко распространены на земной поверхности (стр. 48, 51). В результате растворения, при взаимодействии воды и CO_2 , рассеянных всюду карбонатов ионы Ca^{++} могут появляться в самых различных водах, даже в совершенно не связанных с известняковыми осадочными породами.

Другим источником Ca^{++} в природных водах является гипс, весьма распространенный в осадочных породах (особенно в известняках, мергелях, доломитах), часто в больших количествах.

Ионы магния поступают в воду преимущественно при растворении доломитов ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$), мергелей или продуктов выветривания коренных пород (биотит, оливин, амфибол и др.). Растворение карбоната магния идет при этом совершенно аналогично CaCO_3 , но растворимость MgCO_3 значительно выше



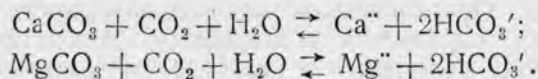
Ион Ca^{++} является главным катионом маломинерализованных вод, но с ростом минерализации воды его относительное содержание быстро уменьшается. Это объясняется уже упоминавшейся выше сравнительно ограниченной растворимостью сернокислых и особенно углекислых солей кальция, вследствие чего при концентрировании природных вод испарением непрерывно выводятся из раствора громадные количества Ca^{++} в виде CaSO_4 и CaCO_3 . Поэтому количество Ca^{++} в природных водах редко превышает 1 г/л; обычно же содержание его значительно ниже. Лучшая же растворимость сульфата и гидрокарбоната магния способствует содержанию Mg^{++} в природных водах в значительно больших концентрациях, достигающих в умеренно минерализованных водах до нескольких г/кг, а в соляных озерах — до десятков г/кг. С увеличением минерализации воды преобладание Mg^{++} над Ca^{++} хорошо заметно по соотношению между ними. В гидрокарбонатных водах с общей минерализацией до 500 мг/л это соотношение колеблется в большинстве случаев от 4:1 до 2:1 (мг/экв). С повышением минерализации до 1 г/л отношение Ca^{++} к Mg^{++} от 2:1 доходит до 1:1, а при дальнейшем увеличении минерализации воды Mg^{++} большей частью преобладает над Ca^{++} . Этот характер соотношений нарушается при дренировании водами пород, богатых гипсами.

Значительное преобладание в маломинерализованных водах Ca^{++} над Mg^{++} , повидимому, объясняется, с одной стороны, преобладанием Ca^{++} над Mg^{++} в осадочных породах (по Кларку: $\text{Ca}^{++} - 3,82\%$, $\text{Mg}^{++} - 1,52\%$), а с другой — большей энергией, которой удерживается Mg^{++} при адсорбции.

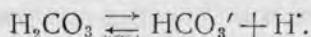
Гидрокарбонатный и карбонатный ионы. Ионы HCO_3^- и CO_3^{--} являются важнейшей частью ионного состава природных, особенно маломинерализованных, вод.

Появляются эти ионы в воде в результате растворения солей угольной кислоты — карбонатов кальция и магния.

Соли CaCO_3 и MgCO_3 трудно растворимы в воде и могут перейти в раствор только в присутствии двуокиси углерода, причем растворение их в этом случае происходит по следующим уравнениям:



Как видно из этих обратимых реакций, протекание реакции слева направо может происходить только в присутствии CO_2 . Из этого следует, что в растворе между CO_2 и HCO_3^- существуют определенные количественные соотношения, меняющиеся в зависимости от содержания угольной кислоты (т. е. $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$). Эти соотношения определяются константой равновесия (по закону действующих масс). Действительно, угольная кислота диссоциирует в воде по уравнению



Поэтому на основе закона действующих масс соотношение между содержанием H_2CO_3 и HCO_3^- (в молекулярных концентрациях) можно изобразить следующим образом:

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K_1,$$

где K_1 — постоянная величина, равная $3 \cdot 10^{-7}$.

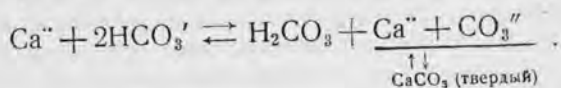
Это выражение указывает, что отношение произведения ионных концентраций HCO_3^- и H^+ к молекулярной концентрации угольной кислоты (или двуокиси углерода) есть величина постоянная. Следовательно, содержание HCO_3^- будет равно

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]} 3 \cdot 10^{-7},$$

т. е. чем больше содержится $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ и $[\text{CO}_2]$, тем больше будет присутствовать в растворе HCO_3^- . Из приведенного уравнения видно, что при $[\text{H}^+] = 3 \cdot 10^{-7}$ молекулярные концентрации H_2CO_3 и HCO_3^- равны. Следовательно, при $[\text{H}^+] < 3 \cdot 10^{-7}$, т. е. при щелочной реакции, $\text{H}_2\text{CO}_3 < \text{HCO}_3^-$ и, наоборот, при кислой реакции $\text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HCO}_3^-$.

Количество CO_2 , находящееся в равновесии с HCO_3' , согласно данному уравнению, называется равновесным содержанием CO_2 . Пока имеется равновесное количество CO_2 , ионы HCO_3' устойчивы в растворе, если CO_2 содержится в количестве большем чем требуется для равновесия, избыточное количество CO_2 может вступить в реакцию с CaCO_3 и перевести в раствор еще некоторое количество Ca'' и HCO_3' . Именно поэтому и происходит растворение CaCO_3 и MgCO_3 в породах. Наоборот, если CO_2 станет меньше равновесного при данном содержании HCO_3' (например, из-за выделения в атмосферу), то ускорится обратная реакция и равновесие сдвинется справа налево. В результате этого содержание HCO_3' соответственно уменьшится.

Сдвиг этого равновесия приходится наблюдать повседневно при кипячении воды, содержащей значительное количество HCO_3' и Ca'' . При нагревании воды растворимость CO_2 уменьшается и CO_2 выделяется в атмосферу. Это ускоряет протекание обратной реакции, и в растворе уменьшается не только CO_3'' , но и соответственно HCO_3' и Ca'' , которые образуют труднорастворимый CaCO_3 , выделяющийся в виде осадка — накипи



Аналогично протекает реакция и при образовании MgCO_3 . В природных условиях это происходит, например, при выходе на поверхность источников, богатых содержанием CO_2 и HCO_3' . Уменьшение содержания CO_2 из-за выделения в атмосферу ускоряет протекание обратной реакции, и в растворе образуется малорастворимый CaCO_3 , выпадающий в виде осадка. Около таких источников часто наблюдается обильный осадок белого цвета, называемый известковым туфом, и состоящий в основном из CaCO_3 и MgCO_3 (рис. 12).

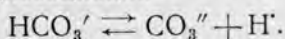
Вообще процесс выпадения карбонатов имеет громадное значение для образования и разрушения многих осадочных пород и формирования химического состава природных вод. Кроме того, он определяет ряд важнейших технических качеств воды (образование накипи, агрессивные свойства воды и др.).

Из приведенного выше уравнения видно, что количество HCO_3' обратно пропорционально содержанию ионов водорода, поэтому в природных водах при концентрации H^+ больше 10^{-4} г/л (рН меньше 4,0) содержание HCO_3' практически так мало, что им можно пренебречь.

В природных водах при преобладании Ca'' не наблюдается большого содержания ионов HCO_3' . Обычно в реках и озерах оно не превышает 250 мг/л. Несколько большие количества наблюдаются в подземных водах. Причиной этого является то

обстоятельство, что для поддержания в растворе больших концентраций HCO_3' необходимо, как было видно выше, большое количество CO_2 . Между тем это трудно достижимо, особенно в поверхностных водах, из-за выделения CO_2 в атмосферу, в которой парциальное давление CO_2 очень мало. X

Но угольная кислота, как двухосновная кислота, имеет еще и вторую ступень диссоциации. Поэтому HCO_3' может образовывать в растворе еще и ионы CO_3'' , являющиеся уже конечным продуктом диссоциации



Аналогично первой ступени диссоциации, по закону действующих масс можно изобразить соотношение HCO_3' и CO_3'' в виде

$$\frac{[\text{CO}_3''] \cdot [\text{H}]}{[\text{HCO}_3']} = K_2,$$

где K_2 — постоянная величина, называемая, в отличие от постоянной величины первого уравнения, константой второй ступени диссоциации угольной кислоты; она равна $4 \cdot 10^{-11}$.

Из этого уравнения следует, что содержание CO_3'' в растворе пропорционально содержанию HCO_3'

$$[\text{CO}_3''] = \frac{[\text{HCO}_3']}{[\text{H}]} K_2.$$

Но содержанию в природных водах значительных количеств CO_3'' мешает присутствие Ca^{++} , образующего с CO_3'' малорастворимый CaCO_3 . Поэтому при преобладании в воде Ca^{++} содержание CO_3'' не превышает нескольких мг/л (стр. 40, 43). При увеличении минерализации воды увеличивается и коэффициент активности (f''), следовательно, и содержание CO_3'' изменяется обратно пропорционально квадрату величины коэффициента активности

$$[\text{CO}_3''] = \frac{S_{\text{CaCO}_3}}{[\text{Ca}^{++}] \cdot (f'')^2}.$$

При малом содержании Ca^{++} может происходить значительное накопление CO_3'' например, в содовых озерах.

Из уравнения также следует, что количество CO_3'' обратно пропорционально величине $[\text{H}^+]$, поэтому при $[\text{H}^+]$ больше $5 \cdot 10^{-9}$ г/л (рН меньше 8,3) содержание CO_3'' так мало, что им практически можно пренебречь.

Таким образом, ионы HCO_3' , CO_3'' , Ca^{++} , H^+ и H_2CO_3 находятся в растворе между собой в определенных количественных отношениях и изменение содержания одного из них влечет за собой изменение другого. Количественная сторона при этом определяется константами равновесия K_1 , K_2 и константой произведения растворимости CaCO_3 — K_{CaCO_3} .

Эти ионы образуют карбонатную систему химического равновесия, имеющую большое значение в природных водах.

На основании приведенных уравнений первой и второй ступени диссоциации угольной кислоты можно рассчитать соотношение между компонентами карбонатного равновесия в зависимости от величины рН (табл. 16).

Таблица 16

Соотношение форм производных угольной кислоты в зависимости от рН воды (в ‰ молей)

Формы	рН							
	4	5	6	7	8	9	10	11
$[H_2CO_3]$	99,7	97,0	76,7	24,99	3,22	0,32	0,02	—
$[HCO_3']$	0,3	3,0	23,3	74,98	96,70	95,84	71,43	20,0
$[CO_3'']$	—	—	—	0,03	0,08	3,84	28,55	80,0

В действительности не HCO_3' , CO_3'' и H_2CO_3 зависят от рН, а, наоборот, — именно соотношение форм карбонатного равновесия определяет в большинстве случаев в природных водах значение рН и в данном случае рН использовано лишь как показатель состояния равновесия. Основными же факторами, от которых зависит равновесие, являются H_2CO_3 и ионы Ca^{++} : первая поддерживает растворимость HCO_3' , а вторые лимитируют, согласно произведению растворимости $CaCO_3$, содержание CO_3'' .

На рис. 13 показано равновесное содержания HCO_3' при различном количестве ионов Ca^{++} в зависимости от содержания в воде CO_2 . Кривые построены на основании формулы, определяющей содержание CO_2 при наступившем равновесии

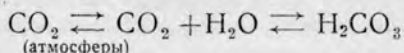
$$[CO_2] = [H_2CO_3] = \frac{K_2}{K_1 \cdot S_{CaCO_3}} \cdot (f')^2 \cdot [HCO_3']^2 \cdot (f'')^2 [Ca^{++}].$$

Эту формулу легко вывести, решая относительно H_2CO_3 совместно уравнения первой и второй ступени диссоциации H_2CO_3 и уравнение произведения растворимости $CaCO_3$.

Из рис. 13 видно, что маломинерализованные воды, содержащие HCO_3' в количестве, меньшем 0,8 мг-экв (50 мг/л HCO_3'), практически всегда будут не насыщены $CaCO_3$, так как уменьшение CO_2 ниже равновесного содержания с атмосферой (0,59 мг/л) будет наблюдаться редко и такое равновесие является неустойчивым.

Наиболее устойчивы ионы HCO_3' в речной воде при содержании их около 0,8—1,1 мг-экв (50—70 мг/л). При большем содержании ионы HCO_3' неустойчивы, так как необходимое для их ста-

бильности парциальное давление CO_2 в воде должно быть выше парциального давления CO_2 в атмосфере. Однако благодаря непрерывному поступлению в воду CO_2 из распадающихся органических веществ, медленности установления сложного абсорбционно-гидратационного равновесия



и, наконец, возможности существования пересыщенных растворов CaCO_3 , — практически речные воды с содержанием HCO_3' до 3—4 мг-экв (180—240 мг/л) устойчивы в природных условиях.

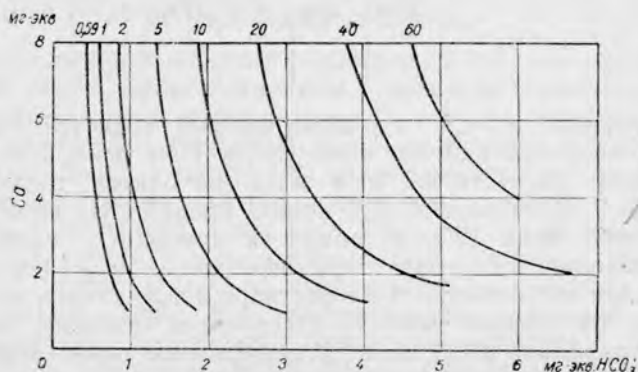
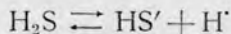


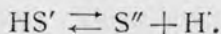
Рис. 13. Соотношение равновесных количеств HCO_3' , Ca^{++} и CO_2 при содержании последней от 0,59 мг/л, т. е. равновесной с атмосферной CO_2 и до 60 мг/л. Принято, что содержание $\text{Mg}^{++} = 0,5 \text{ HCO}_3'$ (мг-экв); $\text{SO}_4^{--} = \text{Ca}^{++} - \text{HCO}_3'$; $\text{Na}^+ = \text{Cl}^-$ и составляют 25% от SO_4^{--} .

Сульфидные соединения. В природной воде соединения сероводорода могут присутствовать в виде молекулярно растворенного газа H_2S , а также в виде ионов сероводородной кислоты и ее солей (сульфидов).

Сероводород, являясь слабой кислотой, частично диссоциирует по двум ступеням диссоциации



и



Изображая соотношения молекулярных концентраций в соответствии с законом действующих масс, имеем

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HS}']}{[\text{H}_2\text{S}]} = K_1 = 0,91 \cdot 10^{-7} \quad \text{и} \quad \frac{[\text{H}^+] [\text{S}']}{[\text{HS}']} = K_2 = 2 \cdot 10^{-15}$$

Аналогично вышеприведенным расчетам карбонатного равновесия можно подсчитать соотношение форм сульфидного равновесия (табл. 17)

Таблица 17

Соотношение форм производных H_2S в воде в зависимости от pH
(в ‰ молей)

Формы	pH						
	4	5	6	7	8	9	10
$[H_2S]$	99,91	99,1	91,66	52,35	9,81	1,09	0,11
$[HS']$	0,09	0,90	8,34	47,65	90,19	98,91	99,89
$[S'']$	—	—	—	—	—	—	0,002

Как видно, при $pH < 7$ основной формой является H_2S , при $pH > 7$ — гидросульфидные ионы (HS'). При $pH < 5$ ионы HS' практически отсутствуют и в воде находится только H_2S . При $pH > 9$ содержанием H_2S можно пренебречь. Присутствие сульфидного иона (S'') возможно в природных водах лишь в исключительных случаях — при очень высоком pH (свыше 10).

Хотя при диссоциации H_2S в растворе и появляются ионы HS' , но из-за их обычно малого содержания основное значение для pH природной воды имеет углекислотное равновесие, которое, таким образом, определяет и положение сульфидного равновесия. Это обстоятельство заставляет рассматривать последнее совместно с карбонатным равновесием, связь с которым легко установить, исходя из соотношения концентрации веществ, участвующих в первой ступени диссоциации H_2S и H_2CO_3 .

Появление сероводорода в природных водах обусловливается причинами органического и неорганического характера. Сероводород является одним из продуктов распада белкового вещества, содержащего в своем составе серу (стр. 99), и поэтому появление его часто наблюдается в придонных слоях водоемов вследствие гниения различных органических остатков. Кроме того, сероводород может быть выделен из сульфатов восстановлением их в анаэробных условиях (стр. 70). Большие количества H_2S выделяются с вулканическими газами.

Сульфидные соединения чрезвычайно неустойчивы, и в естественных условиях они могут существовать только при отсутствии кислорода. Метаморфизация сульфидных вод начинается сразу же при выходе их из-под земли на поверхность или при перемешивании глубинных слоев водоемов. С уменьшением парциального давления выделяется свободный сероводород, чему способствуют также выделяющиеся спонтанные газы. Сдвиг равновесия вызывает переход HS' в H_2S , а появляющийся молекулярный кислород производит окисление.

В этом процессе существенное значение имеет участие тиобактерий (серобактерий), способствующих окислению сероводорода.

В природных водах сульфиды, по сравнению с другими ингредиентами, находятся в малых количествах, однако содержание их в несколько мг придает воде специфические свойства (запах, вкус), что дает основание считать воду сульфидной.

Как было видно выше, в процессе окисления сульфидов в качестве промежуточных продуктов реакции появляются тиосульфатные ионы ($S_2O_3^{2-}$) и гидросульфидные ионы (HSO_3^-), количество которых в природных водах обычно очень мало, а устойчивость невелика.

6. Биогенные вещества

К биогенным принадлежат вещества, в той или иной мере связанные своим происхождением с жизнедеятельностью водных организмов; присутствие же этих веществ в воде, в свою очередь, определяет возможность существования водных организмов. Выделение этой группы является несколько условным, так как в жизненных процессах принимает участие и ряд других ионов, в частности ионы Ca^{++} , Mg^{++} , K^+ и др. Биогенные вещества находятся в воде в виде ионов, а также в виде коллоидов — большей частью не выясненного еще состава.

Соединения азота. Из неорганических соединений азота в природной воде встречаются ионы аммония (NH_4^+), нитритные (NO_2^-) и нитратные (NO_3^-) ионы. Сходство их генезиса и возможность взаимного перехода одного в другой дают основание объединять их в одну группу, которую удобно изучать в целом.

Основным источником появления в природной воде NH_4^+ , а затем NO_2^- и NO_3^- являются различные сложные органические вещества животного и растительного происхождения, содержащие в своем составе белок. В результате этого сложного биохимического процесса, протекающего при участии различных бактерий и ферментов (стр. 97, 98), гидролитическое расщепление конечного продукта распада белковых веществ — аминокислот — приводит к выделению аммиака



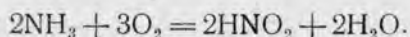
Вместе с тем NH_4^+ может появляться и другим, неорганическим, путем. Так, замечено присутствие NH_4^+ в болотистых водах, богатых гумусовыми веществами, которые, повидимому, способны восстанавливать нитраты до NH_4^+ . Нитраты и нитриты могут быть восстановлены до NH_4^+ и другими веществами, например сероводородом и закисным железом. Кроме того, NH_4^+ часто попадает в водоемы в составе промышленных сточных вод, например азотно-туковых, газовых, коксо-бензольных, содовых и других заводов. Наконец, в глубинных слоях зем-

ной коры NH_3 получается при действии воды на нитрит железа.

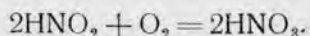
В небольших количествах NH_4^+ встречается в подземных водах верхних водоносных горизонтов, особенно вблизи пашен, населенных пунктов, а также в реках, расположенных ниже больших городов и промышленных предприятий. Количество его может доходить в отдельных случаях до нескольких миллиграммов в литре. В незагрязненных поверхностных водах ионы NH_4^+ присутствуют почти всегда, но в очень незначительных количествах — в пределах сотых и реже десятых долей мг/л. Очень большие количества NH_4^+ встречаются в подземных водах закрытых структур (стр. 147), связанных с нефтеносными слоями. Например, в водах нефтеносных месторождений Верхних Чусовых Городков, Ишимбаева, Краснокамска часто наблюдаются воды с содержанием NH_4^+ более 100 мг/л. Сохранение столь значительных количеств NH_4^+ в застойных водах объясняется наличием восстановительных процессов, в результате которых продукты распада, некогда погребенного органического вещества, не подвергаются процессам нитрификации. То же самое наблюдается в анаэробных условиях застойных глубинных зон некоторых морей (стр. 271).

Кроме ионного состояния (в виде NH_4^+), аммониевая группа встречается в природных водах в сложных соединениях, получающихся при неполном распаде белковых веществ и имеющих коллоидный характер (альбуминоидный азот).

В природной воде NH_4^+ довольно неустойчив и под влиянием физико-химических и биохимических факторов переходит в другие формы соединений азота. Так, в присутствии достаточного количества кислорода NH_4^+ при действии особого вида бактерий (*Nitrosomonas*) окисляется в нитритный ион. Этот процесс, называемый нитрификацией, может быть выражен уравнением



Процесс нитрификации не останавливается на этом, так как при действии других бактерий (*Nitrobacter*) NO_2^- окисляются далее в нитратные ионы



Нитратные ионы, таким образом, являются конечным продуктом сложного процесса минерализации органического вещества (стр. 97—99). Скорость отдельных звеньев этого процесса весьма различна.

Ионы NO_3^- , в свою очередь, могут подвергаться распаду под действием особой группы бактерий, называемых денитрифицирующими. Этот процесс, называемый денитрификацией, протекает при недостатке кислорода и наличии безазотистых веществ (крахмал, клетчатка и др.), на окисление которых

расходуется кислород нитратов. При этом азот и CO_2 выделяются в свободном состоянии



С точки зрения развития органической жизни процесс денитрификации является чрезвычайно нерентабельным, так как переводит связанный азот, необходимый для построения белка, в свободное состояние — в атмосферу. Однако существует еще один, тоже бактериальный, процесс, который компенсирует потерю связанного азота, — процесс фиксации связанного азота азотфиксирующими бактериями (*Clostridium Pasteurianum*, *Azotobacter*), имеющий громадное значение для жизни в природных водах.

Другим важнейшим источником непосредственного обогащения природных вод нитратами являются получающиеся при атмосферных электрических разрядах окислы азота, которые после поглощения атмосферными водами попадают на земную поверхность (стр. 126). Весь сложный процесс круговорота азота в природной воде может быть изображен схемой (рис. 14).



Рис. 14. Схема круговорота азота в природной воде.

Нитритные ионы являются весьма нестойкими и вследствие этого в поверхностных водах, где создаются оптимальные условия для процесса окисления, они встречаются в незначительных количествах (сотые и даже тысячные доли мг/л), в то время как в подземных водах содержание NO_2' обычно значительно выше, особенно в верхних водоносных горизонтах (сотые и десятые доли мг/л).

Нитратные ионы встречаются в природных водах в количествах несколько больших, чем NO_2' . Процесс нитрификации, протекающий в почве, определяет более или менее значительное содержание NO_3' в верхних горизонтах грунтовых вод, где количество их достигает иногда нескольких десятков мг/л . В более глубоких водоносных слоях, так же как и в текучих поверхностных водах, нитраты присутствуют в весьма незначительных количествах, выражающихся большей частью лишь десятками, а иногда сотыми долями мг/л .

Нитраты являются питательными веществами для растительных организмов, извлекающих их из воды. Поэтому в ве-

гетационный период (период усиленного развития водорослей) количество нитратов в открытых водоемах резко уменьшается и может доходить до аналитического нуля. Часто недостаток нитратов лимитирует развитие определенных видов растений в воде. В зимний период с отмиранием организмов наступает регенерация нитратов в процессе минерализации органических веществ (стр. 97—99). Таким образом, в водоемах процесс круговорота азота протекает большей частью по малому кругу: организмы — белковые вещества — NO_3^- — организмы.

Соединение фосфора. В растворенном состоянии соединения фосфора находятся как в виде ионов ортофосфорной кислоты (так называемый минеральный фосфор), так и в виде соединений в органическом комплексе (органический фосфор).

В ионном состоянии в природных водах минеральный фосфор находится главным образом в виде HPO_4^{2-} и в меньшей мере — в виде H_2PO_4^- ; в еще меньшей мере присутствуют ионы PO_4^{3-} . Содержание тех или иных ионов ортофосфорной кислоты лимитируется концентрацией ионов H^+ .

Соотношение между содержанием отдельных форм фосфора, рассчитанное на основании констант диссоциации при различных величинах pH воды, приводится в табл. 18.

Таблица 18

Соотношение форм производных фосфорной кислоты в воде в зависимости от pH

(в % молей)

Формы	pH							
	5	6	7	8	8,5	9	10	11
$[\text{H}_3\text{PO}_4]$	0,1	0,01	—	—	—	—	—	—
$[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$	97,99	83,67	33,90	4,88	1,60	0,51	0,05	—
$[\text{HPO}_4^{2-}]$	1,91	16,32	66,10	95,12	98,38	99,45	99,59	96,53
$[\text{PO}_4^{3-}]$	—	—	—	—	0,01	0,04	0,36	3,47

Органический растворенный фосфор является составной частью сложных органических соединений.

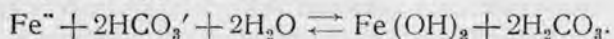
Помимо растворенного состояния, фосфор может находиться в природной воде во взвешенных частицах как минерального, так и органического происхождения.

Соединения фосфора, хотя и находятся в природных водах в ничтожных количествах (сотые и десятые доли мгР/л), имеют, однако, исключительно важное значение для развития растительной жизни, являясь зачастую одним из факторов, лимитирующих и определяющих развитие растительных организмов и, таким образом, продуктивность водоемов.

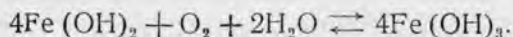
Соединения железа. Соединения железа очень часто встречаются в природных водах вследствие перехода их в раствор из различных горных пород, в которых железо широко распространено, хотя часто и в очень малых количествах. Переход железа в раствор может происходить под действием окислителей (кислород; стр. 49) или кислот (угольной, органических).

Вероятно также, что органические кислоты, содержащиеся в болотистых водах, переводят в раствор железо в виде сложных гумусовых комплексов. С этим обстоятельством, очевидно, связано постоянное присутствие железа в водах, богатых гумусовыми веществами.

Форма, в которой железо находится в воде в природных условиях, может быть весьма разнообразной, но в настоящее время она еще недостаточно изучена. Преобладающее в подземных водах закисное железо (Fe^{2+}) переходит в раствор главным образом в виде гидрокарбоната железа, которое устойчиво только при содержании больших количеств CO_2 и в отсутствии кислорода. При уменьшении CO_2 и появлении растворенного кислорода, что, например, бывает при выходе подземных вод на поверхность, происходит гидролиз и железо переходит в малорастворимый гидрат закиси, что схематически можно изобразить уравнением



В действительности здесь образуется ряд промежуточных соединений, и в растворе одновременно присутствуют как недиссоциированные молекулы, так и ионы: $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})^+$. Гидрат закиси железа далее легко окисляется в гидрат окиси железа



Как и в предыдущем случае, здесь одновременно существуют промежуточные соединения, как $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$.

Процесс окисления $\text{Fe}(\text{OH})_2$ во многих случаях протекает при участии микроорганизмов, называемых железобактериями, которые в процессе своей жизнедеятельности используют энергию, выделяемую при окислении закисного железа в окисное. Железобактерии часто развиваются в таких больших количествах, что забивают водопроводные трубы.

Образующийся при окислении $\text{Fe}(\text{OH})_2$ очень мало растворим (при $\text{pH} = 4$ — около $0,05 \text{ мг/л}$, а при более высоких pH — в тысячных и еще меньших долях мг/л), но может присутствовать в растворе в коллоидном состоянии, в котором, повидимому, и является одной из основных форм существования железа в поверхностных водах. Устойчивость коллоидного железа,

вероятно, значительно повышается защитным действием¹ присутствующих в воде гумусовых веществ. Выпадение железа в осадок из этого комплекса происходит при участии бактерий, разрушающих органическое вещество.

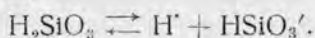
Вероятно также, что выпадению из коллоидного состояния в осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ способствуют противоположно заряженные золи кремневой кислоты (процесс коагуляции).

Происхождение многих озерных руд объясняют отложениями железа, образовавшимися в результате жизнедеятельности железобактерий.

Воды, содержащие железо в значительном количестве, имеют обычно кислую реакцию. Это характерно для железистых вод, особенно в том случае, если происхождение железа связано с растворением сернокислого железа.

Окисное железо встречается почти исключительно в поверхностных водах, и количество его обычно выражается в сотых и, реже, десятых долях мг/л. Закисное железо встречается преимущественно в подземных водах, в нескольких больших количествах, но редко превышает 1 мг/л, однако известны воды, где количество закисного железа доходит до нескольких десятков и сотен мг/л (стр. 159).

Соединения кремния. Кремний, как и фосфор, может присутствовать в природной воде в виде минеральных и органических соединений. Из минеральных соединений необходимо отметить кремневую кислоту и производные от нее ионы. Кремневая кислота является очень слабой и диссоциирует в незначительной степени.



Константа диссоциации K_1 очень мала

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HSiO}_3']}{[\text{H}_2\text{SiO}_3]} = K_1 = 4 \cdot 10^{-10}$$

Вторая константа диссоциации кремневой кислоты K_2 настолько мала, что диссоциация на SiO_3'' может иметь значение только при сильно щелочной реакции, не встречающейся в природных водах. Содержание HSiO_3' и SiO_3'' находится в зависимости от pH воды: при pH ниже 8 в воде практически находится только недиссоциированная кремневая кислота, при pH выше 8 совместно с HSiO_3' присутствует H_2SiO_3 и при pH выше 11, как это видно по данным табл. 19, в воде присутствует только ион HSiO_3' .

¹ Защитное действие коллоидов заключается в том, что частицы неустойчивого в воде (гидрофобного) коллоида адсорбируют на своей поверхности частицы другого коллоида, который имеет более сильную связь с молекулами воды (т. е. имеет гидрофильный характер); в результате этого частица гидрофобного коллоида приобретает в воде большую устойчивость.

Часть кремния находится в коллоидном состоянии — в частицах состава $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а также, очевидно, в виде поликремневой кислоты состава $x \cdot \text{SiO}_2 \cdot y \cdot \text{H}_2\text{O}$. Коллоидная кремнекислота в природных водах еще мало изучена. Повидимому, между коллоидным и ионным состоянием вещества существуют определенные равновесные соотношения, зависящие от физических и химических условий. Коллоидная кремнекислота может быть отделена от ионной с помощью ультрафильтров, обладающих порами, достаточными для задержания коллоидных частиц.

Таблица 19

Соотношение форм производных кремневой кислоты в воде в зависимости от pH (в ‰ молей)

Формы	pH				
	7	8	9	10	11
$[\text{H}_2\text{SiO}_3]$	99,6	96,1	71,5	20,0	2,4
$[\text{HSiO}_3^-]$	0,4	3,9	28,5	80,0	97,6

Кремнекислые соли, как и азотные, азотистые и фосфорные, являются питательными солями для организмов, находящихся в воде, из которых многие, например, диатомовые водоросли строят свой скелет. После отмирания часть кремния минерализуется и вновь усваивается организмами, другая же часть оседает на дно водоемов.

Повсеместное распространение в природе кремния, слагающего большинство пород земной коры, обеспечивает непрерывное поступление кремния в природные воды в виде выщелачиваемой водой кремневой кислоты и ее щелочных солей. Наибольшие количества кремния поэтому обычно встречаются в подземных водах, особенно ювенильных, наименьшее — в поверхностных слоях открытых водоемов, где растения потребляют кремний. Обычно содержание кремния в открытых водоемах колеблется от десятых долей мгSi/л (в морях) до 10 мгSi/л (в водах суши). В отдельных случаях содержание кремния может достигать 500 мг/л (стр. 159).

Содержание кремния относительно общего солевого состава воды обычно невелико. Однако в маломинерализованных водах, особенно северных или высокогорных районов, кремний составляет значительную часть минерализации воды, игнорировать которую нельзя.

К сожалению, недостаточная изученность форм, в виде которых кремний присутствует в природных водах, не позволяет включить его в общий баланс ионного состава воды на-

ряду с другими ингредиентами, что было бы весьма существенно для маломинерализованных вод, особенно генетически связанных с изверженными породами.

7. Микроэлементы

Веществ, совершенно нерастворимых в воде, нет, и каждый элемент, встречающийся в земной коре, содержится и в природных водах. Большинство известных химических элементов уже найдено в природных водах, главным образом в океане. Содержание их колеблется в чрезвычайно широких пределах.

К микроэлементам, по А. П. Виноградову, относятся те элементы, содержание которых в воде меньше $10^{-3} \%$ (т. е. 10 мг/л). Из этого предела выпадают только величины содержания ионов брома, иода и то лишь в отдельных случаях.

Микроэлементам в воде до сих пор несправедливо уделяли мало внимания, между тем, несмотря на очень малое содержание, их роль в жизненных процессах, повидимому, очень велика. Общеизвестно заболевание зубов при слишком малых или очень больших концентрациях (свыше $1,5 \text{ мг/л}$) ионов фтора и эндемический зоб при малом содержании иода. Установлено, что медь, мышьяк, марганец, цинк и иод играют важную физиологическую роль в жизни организмов, являясь, повидимому, своеобразными катализаторами. Минеральный обмен у животных и растений, очевидно, не ограничивается только теми элементами, которые находятся в организме в больших количествах. „В настоящее время мы можем утверждать, — указывает А. П. Виноградов, — что все организмы, их ткани и органы содержат в том или ином количестве все известные и еще неизвестные стабильные и нестабильные химические элементы“.

Среднее содержание ионов брома в пресных водах колеблется в пределах $0,001\text{--}0,2 \text{ мг Br/л}$. Вода р. Дон, например, по данным Г. С. Коновалова и А. А. Зенина, содержит $0,155 \text{ мг Br/л}$. Значительно больше накапливается ионов Br' в минерализованных водах: в рапе озер, по А. И. Дзенс-Литовскому, — до 900 мг Br/л (июнь 1950 г.), в морской воде — до 60 мг/л . В водах нефтеносных месторождений количество ионов Br' нередко достигает очень большой величины. Например, в водах районов Кавказа, Эмбы и Ферганы содержание ионов Br' составляет $100\text{--}300 \text{ мг/л}$, в водах районов Краснокамска, Ишимбая, Туймазы — $500\text{--}800 \text{ мг/л}$, а в Верхне-Чусовых — 2000 мг/л . Известно также, что в придонных слоях Мертвого моря содержание ионов Br' достигает нескольких граммов в литре воды.

Содержание ионов, иода значительно меньше, чем брома. В пресных водах, по данным Драгомировой, содержание ионов иода составляет до $0,003 \text{ мг/л}$. Вода р. Дон, например, по

Г. С. Коновалову и А. А. Зенину, содержит 0,0089 мг/л (июнь 1950 г.).

В морских водах количество иода повышается до 0,05 мг/л. В отличие от брома иод отсутствует в рапе соленых озер. Иод, аналогично бром, в большом количестве скапливается в водах нефтеносных месторождений, например в водах района Баку до 30—50 мг/л, а в водах Верхне-Чусовых месторождений до 100—120 мг/л. Многие буровые скважины эксплуатируются для добычи иода.

Содержание фтора в воде рек, озер и артезианских скважин колеблется в сравнительно узких пределах (0,04—0,30 мг/л). Содержание фтора в питьевых водах довольно хорошо изучено благодаря тому, что этому элементу придают большое значение в отношении прочности эмали зубов. Например, в воде р. Невы содержание фтора около 0,04—0,087 мг F/л, в р. Волге — 0,115—0,28 мг F/л, в воде р. Дон — 0,3 мг F/л, в воде р. Москвы — 0,12—0,16 мг F/л, в воде р. Енисей — 0,09 мг F/л. Изредка в подземных водах количество его доходит до 1—1,5 мг F/л и очень редко до 5—6 мг F/л.

Содержание бора в пресных водах составляет, по А. П. Виноградову, $n \cdot 10^{-2}$ мгВ/л. Например, в воде р. Дон, по Г. С. Коновалову, содержание бора летом 1950 г. было равно 0,017 мгВ/л. В морских водах количество бора, по Т. А. Глебовичу, выше — 1,5—4,4 мгВ/л.

Содержание тяжелых металлов, как, например, Cu, Co, Ni, в природных водах очень невелико. Это объясняется, с одной стороны, малым содержанием их в почвах и грунтах, а, с другой — относительно малым содержанием ионов H⁺ в поверхностных водах при котором эти металлы выпадают в осадок в виде гидроокисей. Воды рек и пресных озер в среднем содержат следующие количества этих металлов: Co—0,0043 мг/л, Ni—0,001 мг/л, Cu—0,02 мг/л.

Содержание титана в природной воде очень мало. Так, по данным В. И. Вернадского и В. Т. Чуйко, оно колеблется в пределах 0,001—0,01 мг/Ti/л. Содержание урана, по определениям Белой, в воде рек около $2 \cdot 10^{-8}$ г.

Большую дискуссию в конце прошлого века и начале настоящего вызвал вопрос о содержании золота в природной воде. Значительная часть исследователей приводила данные о содержании золота в морской воде порядка 1—60 мг на 1 т. Такое количество золота вызвало стремление организовать его добычу из столь, казалось, неисчерпаемых источников, как морская вода. Однако многочисленные попытки, предпринятые в этом направлении, потерпели полную неудачу, не окупив и малой доли средств, затраченных на это предприятие. Только после тщательно проведенных в 1918—1925 гг. работ Ф. Габера, можно считать, что в морской воде содержание золота не

превышает $0,055 \text{ мгAu/т}$; обычно же оно еще меньше — в пределах $0,005—0,05 \text{ мгAu/т}$. Данные Габера о незначительном содержании золота в природной воде находят подтверждение и в содержании золота в речных водах, в которых, по наблюдениям автора, даже при содержании в бассейне рассыпного золота количество его находится в пределах $0,006—0,1 \text{ мгAu/т}$. Условия, существующие в природных водах, не способствуют устойчивости золота в ионном состоянии, поэтому основной формой золота, присутствующего в воде, повидимому, являются минеральные и органические вещества, находящиеся в коллоидном состоянии, в состав которых золото входит в виде механического вкрапления или в виде сложного химического соединения.

Примером элементов, находящихся в природных водах в состоянии крайнего рассеяния, являются элементы семейства радия. Количество их в природной воде крайне ничтожно, но благодаря их особым свойствам, они легко обнаруживаются даже при таком содержании. Вообще можно считать, что все природные воды содержат в незначительном количестве радиоактивные вещества: эманацию радия (Rn) и иногда радий (Ra). Этому способствует широкая распространенность радиоактивных элементов среди горных и осадочных пород, хотя и находящихся в состоянии крайнего рассеяния.

Воды, обладающие радиоактивностью, по своему химическому составу могут быть весьма различны: имеющие до 28 М. Е.¹, считаются слабо радиоактивными, от 28 до 80 М. Е. — средне-радиоактивными и выше 80 М. Е. — сильно радиоактивными.

Радиоактивные воды принято подразделять на две группы: 1) воды, содержащие только одну эманацию радия, — радоновые воды; к ним относится большинство минеральных курортных источников; 2) воды, содержащие в растворе известное количество радия и равновесное количество эманации, — радиевые воды (глубокие пластовые воды нефтяных месторождений). Кроме того, иногда встречаются сильно радиоактивные воды, содержащие радий и, помимо равновесной ему эманации, еще избыточное количество эманации.

Нормальное содержание Ra в пресных водах около 10^{-9} мг/л . При больших количествах Ra воды считаются радиевыми; при этом их можно подразделять на слабо радиевые воды (до 10^{-7} мгRa/л), среднерадиевые (от 10^{-7} до 10^{-6} мгRa/л) и сильно радиевые ($\text{Ra} > 10^{-6} \text{ мг/л}$).

¹ М. Е. (единица Махе) — единица измерения содержания радона, равная такому его количеству в 1 л воды, которое дает в ионизационной камере, при полном использовании α -излучений, ток насыщения, равный 0,001 электростатических единиц. Кроме того, применяют еще следующие единицы измерений: миллимикрочюри на литр (м μ C), эман (эм) и миллиграмм-минута (или секунда) (мг-мин, мг-сек), т. е. количество Rn, образуемое 1 мг Ra в минуту в 1 л. Таким образом, 1 М. Е. = $0,364 \text{ м}\mu\text{C/л} = 3,64 \text{ эм} = 0,173 \text{ мг-сек/л}$.

8. Органическое вещество в природной воде

Кроме сравнительно простых по своему химическому составу неорганических соединений, находящихся в воде в виде молекул газов и ионов солей, в ней почти всегда присутствует органическое вещество. Именно органическое вещество, растворенное и взвешенное, по меткому выражению Б. А. Скопинцева, определяет в основном ту разницу в свойствах, которая существует между природными водами и растворами тех же солей и газов в дистиллированной воде.

Органическое вещество, находящееся в естественных водах, по своей природе может быть подразделено на входящее в состав живых организмов, населяющих воду, и на органическое вещество, являющееся продуктом жизнедеятельности и распада отмерших организмов.

К первой группе относятся вещества, входящие в состав многочисленных водных организмов: рыб, зоо- и фитопланктона, зообентоса, макрофитов, наннопланктона и различных микроорганизмов. К второй группе принадлежат многочисленные органические вещества сложного химического состава.

Первая группа органических веществ, хотя и влияет на ионный и особенно газовый состав воды, но относится к области биологии; вторая же имеет прямое отношение к химическому составу природных вод.

Органическое вещество в самых различных формах своего существования состоит главным образом из углерода, кислорода и водорода, составляющих около 98,5% этого вещества. Одновременно в нем присутствуют в малых количествах азот, фосфор, сера, калий, кальций и многие другие элементы. В зависимости от процента содержания элементов в организмах они, по А. П. Виноградову (табл. 20), делятся на макроэлементы (свыше 10^{-2} %), микроэлементы (10^{-5} — 10^{-2} %) и ультраэлементы (10^{-12} — 10^{-5} %).

Таблица 20

Общий элементарный состав организмов
(по А. П. Виноградову)

Группа	Содержание в весовых процентах	Элементы
Макроэлементы	$10-70$ $1,5 \cdot 10^{-1} - 5 \cdot 10^{-1}$ $2 \cdot 10^{-2} - 7 \cdot 10^{-2}$	O, C, H Ca, N, K, Si P, Mg, S, Cl, Na, Al, Fe
Микроэлементы	$1 \cdot 10^{-3} - 7 \cdot 10^{-3}$ $1 \cdot 10^{-4} - 7 \cdot 10^{-4}$ $1 \cdot 10^{-5} - 7 \cdot 10^{-5}$	Mn, B, Sr Ti, Zn, Li, Cu, Ba F, Br, Rb, Sn, Ni, As, Mo, Co, J
Ультраэлементы	10^{-7} 10^{-12}	Hg Ra

Химический состав органических веществ весьма сложен и зависит от их происхождения. Большая часть их находится в коллоидном состоянии, часть — в истинном растворе и часть — во взвешенном состоянии.

Определять количество содержащегося в воде органического вещества при исключительном разнообразии его форм весьма трудно. Непосредственное выделение его из раствора путем выпаривания также затруднено вследствие присутствия солей и неизбежной потери части органического вещества при высушивании. Поэтому определяют его по разности между сухим остатком и потерей при прокаливании (с учетом изменения ионного состава воды).

Большой же частью для количественной характеристики содержания органического вещества используют косвенные методы. Таких методов существует довольно много. По Б. А. Скопинцеву, они подразделяются на следующие группы: 1) химические методы, основанные на: а) вычислении вещества через отдельные элементы и их группы, входящие в органическое вещество (С, N, P, альбуминоидный азот), б) характеристике по количеству кислорода, расходуемого окислителями [KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Cl}(\text{SO}_4)_2$ и др.]; 2) физические и физико-химические методы, основанные на характеристике по цветности воды, спектру поглощения, показателю преломления и пр.; 3) биохимические и биологические методы (биохимическое потребление кислорода — БПК, бактериологическое и гидро-биологическое исследование).

Наиболее распространенными являются методы характеристики содержания органического вещества по количеству кислорода, расходуемого на его окисление. Это — так называемая величина окисляемости воды. Наиболее полно окисляется органическое вещество при бихроматном методе (90—95%), менее — при перманганатном методе (около 40—45%). Для вычисления углерода, содержащегося в органическом веществе, надо величину бихроматной окисляемости в мгО/л умножить на коэффициент 0,375 (т. е. $\frac{12}{32}$), для перманганатной окисляемости этот коэффициент близок к единице. Принимая, что углерод составляет около 50% от массы органического вещества, для вычисления примерного содержания органического вещества надо найденное количество углерода удвоить. Различные продукты распада органических веществ попадают в природную воду как извне, так и в результате отмирания водных организмов в самом водоеме. К продуктам распада, попадающим в воду извне, относятся прежде всего вещества, вымываемые водой из почв, торфяников, лесного перегноя и других видов образований, включающих остатки растений.

В сложном процессе почвообразования остатки отмерших животных организмов и главным образом растений под влия-

нием ряда физических, химических и биохимических факторов претерпевают глубокие изменения в своем составе. Иногда эти изменения при благоприятных условиях заходят настолько глубоко, что приводят к полному распаду органического вещества на простейшие неорганические соединения. Но во многих случаях круговорот органического вещества в почвах замедляется тем, что некоторая часть его, в особенности растительного происхождения, будучи относительно устойчива к действию биохимических факторов, избегает полной минерализации и под влиянием ряда физических, химических и биологических процессов превращается в своеобразный комплекс органических соединений, носящий название гумуса, или перегноя. Такова природа гумуса различных почв, торфяников, сапропелитов и других органогенных образований. Содержание гумуса в различных почвах определяется из данных табл. 21.

Таблица 21

Содержание гумуса и гуминовых кислот в некоторых почвах СССР
(по И. В. Тюрину)

Почвы	Горизонт	Гумус в почве, %	Гуминовая кислота в почве, %
Тундровая (Хибины)	A ₀	73,1	8,24
Подзолистая (Ленинград)	A ₁	10,65	1,2
Серая лесная	A ₁	3,48	0,84
Чернозем выщелоченный	A ₁	8,0	3,2
Чернозем обыкновенный	A ₁	10,58	3,8
Каштановая	A ₁	4,16	1,19
Солонец	A ₁	6,12	0,84

Почвенный гумус представляет собой весьма сложный и динамический по своей природе комплекс многочисленных веществ, очень разнообразных по химическому составу. В него входят: 1) еще не разложившиеся растительные и животные остатки (лигнин, целлюлоза, гемицеллюлоза, белковые вещества и т. д.), 2) вещества, возникшие в результате микробного синтеза (тела микробов — живые и мертвые, но еще не разложившиеся), промежуточные продукты распада органических остатков и 3) собственно гумусовые вещества, или, как их прежде называли, гуминовые вещества.

К обширной группе собственно гумусовых веществ относятся характерные темноокрасные соединения сложного химического состава, который еще не установлен. Они составляют преобладающую часть почвенного гумуса (табл. 22).

Гумусовые вещества объединяют большую группу высокомолекулярных органических соединений. Состав и строение

большинства их пока еще точно не установлены. Повидимому, лишь меньшая часть из них находится в истинно растворенном состоянии, большая же — близка к коллоидному. Классификация и номенклатура гумусовых веществ также еще точно не раз-

работаны, поэтому их деление основано на признаках эмпирического характера.

Таблица 22

Содержание гумусовых веществ в некоторых почвах

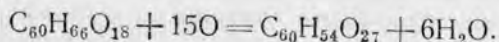
Почвы	Содержание гуминовых веществ (в % к общему гумусу)
Торфяно-болотные . . .	46—49
Подзолистые	46—52
Бурные лесные	50—70
Перегнойно-карбонатные	57—65
Черноземы	71—91
Лугово-болотные . . .	81—82

В гумусовых веществах различают прежде всего две группы кислот: гуминовые кислоты и фульвокислоты. Обе эти группы могут быть отделены от общего гумуса путем растворения их в щелочи. Гуминовые кислоты отделяются от фульвокислот в кислой среде, в которой первые выпадают в осадок, а вторые остаются в растворе.

Преобладающая в природной воде группа фульвокислот характеризуется высокой окрашенностью водного раствора. По химическим свойствам кислоты этой группы, повидимому, сходны с фульвокислотами, известными для почв. По данным В. В. Пономаревой, фульвокислоты природных вод сильно диссоциированы; величина pH 0,01 N раствора равна 2,60, а 0,00125 N — около 3,42. Средний эквивалентный вес их около 1000.

В состав фульвокислот главным образом входят: 44% C, 5,5% H, 40% O, 1,5% N.

Группа гуминовых кислот имеет состав, повидимому, близкий к эмпирическим формулам: $C_{60}H_{54}O_{27}$ (Детмер), или $C_{69}H_{52}O_{30}$ (Фукс). Образование их из лигнина можно представить уравнением



Используя различную растворимость кальциевых солей в щелочной среде, группу гуминовых кислот можно разделить на собственно гуминовые кислоты и фракцию ульминовых кислот. Кроме того, коагуляцией и удалением большей части способных коагулироваться гумусовых веществ можно выделить еще группу истинно растворенных веществ; эти вещества обладают наименьшей окрашенностью раствора.

Каждая из перечисленных групп является далеко неоднородной по составу и физическим свойствам, что можно заметить по различной окрашенности раствора этих соединений, полу-

ченных из разных водных объектов. Дальнейшие исследования гумусовых веществ в природных водах, еще только начатые работами П. П. Воронкова и О. К. Соколовой, Б. А. Скопинцева, В. В. Пономаревой, должны уточнить химию этого сложного гумусового комплекса.

В качестве примера характеристики водного гумуса приведем величины цветности (по платиново-кобальтовой шкале), бихроматной и перманганатной окисляемости отдельных групп гумусовых веществ из оз. Красавица и некоторых его притоков (Карельский перешеек) по данным П. П. Воронкова и О. К. Соколовой (табл. 23).

Природные воды, соприкасаясь в почвенном слое со сложным комплексом органических веществ, вымывают из него некоторую часть гумусовых веществ и других промежуточных продуктов распада и гумификации. Особенно легко это протекает в тех почвах, поглощающий комплекс которых насыщен водородом (кислые почвы), поэтому воды торфяников и болот всегда окрашены в желтый и даже коричневатый цвет. Во многих водах, особенно рек с болотным питанием, вещества гумусового происхождения являются основной частью химического состава воды. После поступления в хорошо аэрируемые реки, а затем озера и моря органическая часть состава воды подвергается метаморфозу, и начатый в почвах процесс окисления завершается для большей части органических веществ растений переходом в простые неорганические соединения. Другая, более устойчивая, часть остается в воде и накапливается в водоемах.

К числу постоянных источников органического вещества надо отнести еще сточные и промышленные воды, стекающие в подземные воды и реки. Состав этих веществ весьма различен, но участь их в водоемах более или менее аналогична участи органического вещества, вымытого из почвы.

В водоемах в результате отмирания различных водных организмов органическое вещество непрерывно поступает в воду. Часть этих остатков остается взвешенной в воде и здесь поедается другими организмами или распадается, часть опускается на дно, и там в более сложных условиях происходит его разложение и, наконец, часть подвергается преобразованию, в результате которого синтезируются стойкие соединения. Органические соединения, образовавшиеся из водных организмов, отличаются от гумусовых веществ, вымытых из почвы и торфа, значительно меньшей цветностью раствора.

Таким образом, часть органических соединений, образовавшихся после распада органического вещества в воде, является стойкой в отношении химического и биохимического воздействия и постепенно накапливается в водоемах. Эти „... углеродистые соединения, существующие вне живого вещества, — как писал В. И. Вернадский, — представляют собой очень устойчивые

Основные характеристики водного гумуса
(по П. П. Воронкову и О. К. Соколовой)

ручей Болотный

ручей Заячий

03. Красавица

тела в природе — в биосфере, изменяющиеся химически лишь очень медленно и с большим трудом. Они не могут быть изучены обычными методами химии“. Это „косное“ органическое вещество составляет в океане, повидимому, около 2—4 мг/л.

С. Д. Муравейский полагал, что это инертное органическое вещество является настолько устойчивым, что по этому веществу можно рассчитывать время существования жизни в океане.

Распад органического вещества в воде в естественных условиях протекает под воздействием ряда сложных процессов как химического, так и биохимического характера. Особенную роль при этом играют последние.

Микроорганизмы, населяющие воду, в процессе жизнедеятельности превращают сложные органические вещества в более простые неорганические соединения, а выделяющаяся при этом энергия служит источником их существования. Процесс распада заканчивается тогда, когда бактерии уже не могут более использовать присущую органическим веществам энергию.

Действие микробной флоры при этом исключительно многообразно, причем отдельные виды бактерий „специализируются“ в отношении определенных типов биохимических превращений. Одни из них превращают сложные протенины (белки), другие расщепляют белок, вплоть до выделения из него азота, третьи гидролизуют жиры, четвертые разрушают углеводы (клетчатку, крахмал), пятые сбраживают органические кислоты и т. д. (табл. 24).

Большую роль в этих превращениях играют ферменты — своеобразные органические катализаторы, ускоряющие протекание процессов.

Жизнедеятельность микроорганизмов может протекать как в присутствии кислорода, так и при недостатке и даже полном отсутствии его. Соответственно этому организмы подразделяются на аэробные и анаэробные. Например, к аэробным относятся нитрифицирующие бактерии (стр. 82), а к анаэробным — бактерии, вызывающие метановое брожение, восстанавливающие сульфаты до сероводорода (стр. 70).

Особенное значение в распаде органического вещества имеет разложение белковых веществ. Состав белка является очень сложным, и строение белковой молекулы до сих пор еще точно не установлено, хотя основные звенья, составляющие белковую молекулу — аминокислоты, хорошо изучены. Они представляют собой органические кислоты с аминогруппой, как, например, $R - CHNH_2 - COOH$, где R — органический радикал различного строения. Распад белка происходит с выделением ряда промежуточных продуктов, конечными из которых являются аминокислоты. Окончательные продукты полного распада белка в анаэробных условиях, получающиеся из глав-

Частота встречаемости отдельных семейств микроорганизмов в водоемах
(по С. И. Кузнецову)

Физиологические группы	Основные семейства	Частота встречаемости
Аммонификаторы	Bacillaceae	+++
	Bacteriaceae	++
	Pseudomonadaceae	++
	Micrococcaceae	+++
	Mycobacteriaceae	+++
	Micromonosporaceae	++
	Actinomycetaceae	+
	Chromobacteriaceae	++
	Chlamidobacteriaceae	+
Денитрификаторы	Pseudomonadaceae	+
Нитрификаторы	Bacteriaceae (под Nitrosomonas Win. и Nitrobacter Win.)	+
Азотфиксаторы	Bacteriaceae (под Azotobacter)	+
	Bacillaceae (под Clostridium)	+
Серобактерии	Chromothiorodaceae	++
	Achromataceae	+
	Pseudomonadaceae	+
	(под Thiobacillus)	
Десульфурierende	Spirillaceae (под Vibrio)	+
Водородосерные	Hydrogenthiobacteriaceae	+
Железобактерии	Chlamidobacteriaceae	+
	Ferribacteriaceae	+
	(под Gallionella)	
	(под Siderocapsa)	++
Разрушающие органические вещества типа углеводов	Spirochaetaceae	++
	Bacillaceae	+
	Mycobacteriaceae	+
	Actinomycetaceae	+
Разрушающие органические вещества типа углеводов	Bacteriaceae	+
	Pseudomonadaceae	+
	Mycobacteriaceae	+

ных элементов, составляющих белковую молекулу, приведены в табл. 25.

Таблица 25

Конечные продукты полного распада белка

Основные элементы, входящие в состав белка	C	N	H	O	S	P	Fe
Конечные продукты полного распада белка	CH ₄ CO ₂	NH ₃	NH ₃ H ₂ S H ₂ O CH ₄	H ₂ O CO ₂ H ₂ PO ₄	H ₂ S FeS	H ₂ PO ₄	FeS

Одновременно с процессом распада органического вещества в водоемах протекает обратный процесс — построение органического вещества, являющийся одним из звеньев общего круговорота углерода. Этому процессу воссоздания органического вещества из простых неорганических соединений обязана жизнь на земле.

Существуют две категории организмов: хемосинтетические бактерии и фотосинтетические растения.

Хемосинтетические бактерии воссоздают органическое вещество из простых неорганических соединений, используя для этого синтеза энергию, выделяемую при химических превращениях. Таковы, например, широко распространенные в природных водах нитрифицирующие бактерии, бактерии, усваивающие свободный азот, окисляющие серу и сероводород до сульфатов, железобактерии и многие другие.

В противоположность им фотосинтетические организмы создают из неорганических соединений органическое вещество только на свету, используя солнечную энергию, причем этот процесс происходит с помощью специального пигмента (хлорофилла, фикоциана). Усваиваемая ими углекислота и питательные соли (N, P, S, K) идут на построение органической клетки, являющейся первичной органической материей.

На основе первичной продукции органического вещества, создаваемого продуцирующими организмами (продуцентами), другие организмы (консументы), потребляя ее в пищу, создают более сложные виды органической материи.

Хлорофиллоносные растения планктона как в живом, так и в мертвом виде потребляются зоопланктоном и зообентосом. Последний, в свою очередь, поглощается мелкими рыбами, которые служат пищей более крупным хищным рыбам. После гибели этих организмов остатки их поедаются другими организмами или, как указывалось выше, вновь подвергаются в толще воды или на дне водоема процессу минерализации.

Процесс минерализации органических остатков, в свою очередь, лимитирует интенсивность развития фотосинтетических организмов. Этот процесс восстановления (регенерации) распадающегося вещества имеет исключительное значение для жизни водоемов. Он осуществляется главным образом бактериями и определяет условия образования первичного растительного органического вещества, построение которого без некоторых необходимых растениям солей невозможно. К числу таких лимитирующих развитие водных растений питательных солей относятся прежде всего соединения азота (нитраты и нитриты) и фосфора (фосфаты).

Таким образом, органическое вещество в природных водах теснейшим образом связано с находящимся в растворе ионным и газовым комплексом неорганических веществ. Между отдельными формами обоих состояний вещества, при непрерывном переходе одного в другое, существует некоторое равновесие, зависящее от физических и биохимических условий окружающей среды.

ГЛАВА IV

МЕТОДЫ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

1. Основные положения гидрохимического изучения водоемов

Объем гидрохимических работ, проводимых при исследовании того или иного водоема, неодинаков. Количество анализов воды определяется, с одной стороны, задачами, которые ставятся перед исследованием, с другой — типом водоема и его размерами. В зависимости от этих условий в каждом отдельном случае устанавливается соответствующая частота сроков взятия проб воды и их количество для каждого из сроков. Остановимся сначала на вопросе о сроках взятия проб воды на анализ.

Для ориентировочного ознакомления с составом воды водоема часто ограничиваются взятием всего одной пробы. Однако при исследовании объекта, состав воды которого подвержен быстрым изменениям (реки, малые озера, грунтовые воды), одна проба может дать случайную характеристику, относящуюся лишь к определенному периоду водного режима. Поэтому лучшей формой гидрохимического изучения водоемов любого вида является взятие проб воды в определенное время года — по сезонам, желательно в течение ряда лет. Только таким образом можно изучить гидрохимический режим водоемов, особенно таких изменчивых по химическому составу воды объектов, как реки. В этом случае сведения о составе воды, получаемые одновременно для разных объектов, дают наиболее сравнимый материал.

Подобные систематические стационарные исследования химического состава воды проводятся в СССР на различных водоемах (реках, морях, озерах, водохранилищах, прудах), причем наибольшие по объему работы проводятся в системе Главного управления гидрометслужбы.

Количество проб воды, берущееся на анализ, так же как и частота сроков их взятия, каждый раз зависит от целей исследования и типа водоема. Если для целей исследования достаточно знать примерный состав воды или предполагается сравнительная однородность состава воды на данном участке водоема, то можно ограничиться взятием одной-двух проб. При существенной пространственной неоднородности состава воды, особенно тогда, когда эта неоднородность является путем для выяснения других явлений (распределения вод притока в реке, наличия грунтового питания, перемешиваемости слоев воды, течения и др.), надо брать серию проб воды. Для реки, например, обычно стремятся осветить изменение состава воды по длине, происходящее под влиянием приточности, а в ряде случаев, при различиях в составе воды притоков и главной реки, — изменение по ширине реки. Количество проб воды при этом может быть разным, в зависимости от условий, в широких пределах. Очень важно, чтобы пробы воды, в целях сравнимости получаемых результатов анализа, брались одновременно, позволяя тем самым сопоставлять состав воды в сходные фазы водного режима. Взятие проб воды на разных глубинах для рек необязательно, так как растворенные вещества, из-за турбулентности потока, обычно распределены по вертикали более или менее равномерно. Только в отдельных случаях (при слабом течении, большой глубине, наличии плесов и омутов) можно ожидать некоторой неоднородности химического состава речной воды.

В озерах единичные пробы воды берутся на середине озера или, во всяком случае, на значительном удалении от берега, а при более детальном изучении пробы берутся из разных глубин в ряде пунктов. Обычно эти пункты (станции) распределяются по линии, проведенной от берега к открытой части озера, причем серию станций, расположенных по прямой линии от одного берега к другому, называют разрезом. Горизонталы, из которых следует брать пробы воды в озере, как минимум, должны быть у поверхности (0,5 м) и у дна. Из промежуточных глубин пробы берутся только в достаточно глубоких озерах и при наличии термической стратификации. В этом случае пробы следует брать в зависимости от положения температурного „скачка“: одну пробу — выше, одну — в слое скачка и одну — ниже его. При более детальном обследовании пробы берутся, в зависимости от глубины озера, через определенные промежутки глубин (0,5; 2,5; 5; 10; 20; 30; 50; 100; 200 м и т. д.).

Направление разрезов выбирается так, чтобы выяснить предполагаемые неоднородности в химическом составе воды озера, создающиеся под влиянием притоков или течений. Отдельно определяется гидрохимический режим заливов и прибрежных районов.

2. Способы выражения химического состава при анализе воды

Химический состав природных вод, в зависимости от их минерализации и вида водного объекта, выражается различными величинами размерности, которые несколько отличаются от принятых для определения концентрации растворов. Так, результаты анализа выражают: а) в граммах растворенного вещества, содержащегося в 1 кг воды; б) в промиллях — то же, что и г/кг; в) в миллиграммах вещества в 1 л воды; г) в миллиграмм-эквивалентах вещества в 1 л раствора (или 1 кг); д) в процент-эквивалентах вещества и в виде ряда других величин. Помимо различий в минерализации воды, это разнообразие обозначений в значительной мере объясняется исторически сложившимися традициями.

В настоящее время в гидрохимической практике исследования материковых вод принято:

1) при общей минерализации воды более 1 г/кг содержание главных ионов выражать в г/кг;

2) при общей минерализации воды меньше 1 г/кг — в мг/л, так как 1 л воды при данной минерализации практически равен 1 кг;

3) при очень малой концентрации исследуемых ионов, независимо от общей минерализации воды, удобно выражать их содержание в микрограммах на 1 л или 1 кг воды, т. е. 10^{-6} г/л или $\mu\text{г/л}$.

Число приводимых знаков в результатах анализа зависит от точности применяемых методов, и для большинства определений достаточно привести первые три значащие цифры, например 257, 46,7 или 5,45.

При исследовании морских вод содержание главных ионов выражают в г/кг, обозначая это символом ‰ (промилле). Содержание биогенных веществ и микроэлементов выражают в мг/л³, а растворенные газы в мл/л.

Особое значение в гидрохимической практике имеет способ выражения результатов анализа в эквивалентной форме, которая не исключает прочих форм, а применяется параллельно с ними. При выражении результатов химического анализа воды в мг-экв все ионы являются выраженными в тех химически равноценных единицах, пропорционально которым они вступают между собой в реакцию и связаны в солях, будучи в твердом состоянии. Эта форма облегчает возможность устано-

вления происхождения состава воды, вероятного состава солей, которые будут выпадать при выпаривании воды, и, наконец, что особенно существенно, позволяет судить о правильности произведенного анализа и дает возможность расчета некоторых ионов без непосредственного аналитического их определения.

Способы пересчета из формы, выражающей содержание тех или иных ионов в $г$ или $мг$, на содержание их в $мг-экв$, уже указывались выше (стр. 32). При массовом пересчете в эту форму применяют специальные таблицы или коэффициенты (табл. 26), которые представляют собой частное от деления единицы на эквивалентный вес данного иона. Путем умножения содержания данных ионов в $мг/л$ на соответствующий коэффициент получают содержание ионов в $мг-экв/л$.

Таблица 26

Коэффициенты для пересчета из ионной формы ($мг/л$)
в эквивалентную ($мг-экв/л$)

Ион	Коэф- фициент	Ион	Коэф- фициент	Ион	Коэф- фициент
Na ⁺	0,04348	Fe ⁺⁺⁺	0,05373	Br ⁻	0,01251
K ⁺	0,02557	Fe ⁺⁺	0,03582	J ⁻	0,00788
NH ⁺	0,05543	NO ₃ ⁻	0,01613	SO ₄ ⁼⁼	0,02082
Ca ⁺⁺	0,0499	NO ₂ ⁻	0,02174	CO ₃ ⁼⁼	0,03328
Mg ⁺⁺	0,08224	Cl ⁻	0,0282	HCO ₃ ⁻	0,01638

При выражении ионов в эквивалентной форме число эквивалентов катионов в растворе должно равняться числу эквивалентов анионов. Если этого не наблюдается, то, очевидно, что при анализе не определены какие-либо ионы или допущены погрешности в количественном определении. При анализе, включающем главные ионы, первое обстоятельство для большинства природных вод маловероятно. Гораздо чаще несоответствие в эквивалентах объясняется погрешностями, возникающими при аналитическом процессе. Даже при хорошо проведенном анализе в отдельных определениях возможны погрешности, которые, суммируясь в итоге, могут дать более или менее значительный процент расхождения между суммой анионов и катионов. При хорошо выполненном анализе это расхождение находится в пределах до 1%, однако вполне допустим анализ и при расхождении до 2—3%, особенно если минерализация воды невелика. При превышении погрешности свыше 5%, или при значительной минерализации свыше 3%

анализ следует считать недостаточно точным. Процент погрешности определяется по формуле

$$X = \frac{\Sigma_a - \Sigma_k}{\Sigma_a + \Sigma_k} 100,$$

где Σ_a — сумма анионов, а Σ_k — сумма катионов (в мг-экв).

При анализе чрезвычайно трудоемким процессом является определение Na^+ и K^+ . Поэтому в большинстве случаев их содержание вычисляется по разности между Σ_a и Σ_k и выражается как сумма щелочных металлов. Естественно, что это определение является наименее точным, так как на него падает вся сумма погрешностей, накапливающихся при отдельных определениях. Для примера определения содержания $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ подобным путем приведем расчет по данным анализа воды р. Луги, который дал следующие результаты:

Ca^{++}	42,3 мг/л	HCO_3^-	175,0 мг/л
Mg^{++}	9,5 "	SO_4^{--}	5,6 "
		Cl^-	5,0 "

Переводя в мг-экв, имеем

Ca^{++}	2,11 мг-экв	HCO_3^-	2,87 мг-экв
Mg^{++}	0,78 "	SO_4^{--}	0,12 "
		Cl^-	0,14 "
	2,89 мг-экв		3,13 мг-экв

Очевидно, разность $\Sigma_a - \Sigma_k$, равная 0,24 мг-экв, соответствует содержанию $\text{Na}^+ + \text{K}^+$. Для вычисления мг Na^+ найденное количество мг-экв умножают на 23. Однако при этом не учитывается наличие в воде K^+ , имеющего эквивалентный вес 39,1. Поэтому правильнее для вычисления $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ умножить найденное содержание мг-экв $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ на эмпирический коэффициент, равный, по П. А. Кашинскому, для пресных вод 25, а для минерализованных 24. Следовательно, содержание $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ в данном случае будет $0,24 \cdot 25 = 6,0$ мг/л.

Разумеется, подобный расчет несколько неточен и для получения более точных данных необходимо знать раздельно содержание Na^+ и K^+ . Если в воде присутствуют другие ионы в количестве не менее 0,01 мг-экв, то они должны учитываться в балансе ионов.

При изучении природных вод очень важно бывает знать соотношение между ионами, для чего удобно пользоваться относительным содержанием ионов, выраженным в процентах эквивалентов от общей суммы ионов в данной воде.

Пересчитывая вышеприведенный пример по формуле

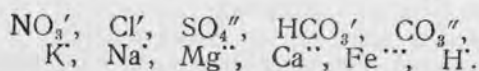
$$\% \text{ экв} = \frac{a}{\Sigma_a + \Sigma_k} 100,$$

где a — содержание каждого из ионов в *мг-экв*, получим анализ, выраженный в $\% \text{ экв}$ форме:

Ca ⁺⁺	33,70/0 экв	HCO ₃ '	45,9 0/0 экв
Mg ⁺⁺	12,40/0 "	SO ₄ "	1,9 0/0 "
Na ⁺ + K ⁺	3,90/0 "	Cl'	2,2 0/0 "
50,0 0/0 экв		50,0 0/0 экв	

Эквивалентная форма применяется и для выражения величины щелочности и жесткости. Помимо ионной формы, в настоящее время применяется еще атомная форма, по которой содержание ингредиента выражается в виде основного атома, образующего данный ион. Например, NO₃' , NO₂' и NH₄' выражается через N, соединение фосфора через P, кремний — через Si. Эта форма применяется для малых количеств ионов и удобна при изучении взаимного перехода ионов, как, например, при NH₄' → NO₂' → NO₃'.

Одним из старых способов выражения результатов анализа, применяемым часто и теперь, является выражение в виде так называемых гипотетических солей, т. е. предполагаемых в растворе солей. Для этого найденные анализом содержания ионов комбинируются в молекулы солей путем связывания величин *мг-экв* анионов с *мг-экв* катионов в следующей последовательности:



Обоснованием для подобной схемы замещения является меньшая растворимость получающихся „солей“ в правой части по сравнению с левой, а также „реакционная“ способность данных элементов, убывающая слева направо (в последнем случае Mg⁺⁺ ставится правее Ca⁺⁺). Этот способ выражения результатов анализа был создан во времена, предшествовавшие не только современной теории сильных электролитов, но и вообще классической теории электролитов. В свое время подобная схема была известным прогрессом по сравнению с господствовавшим произволом в выборе способов выражения результатов анализа, однако при современных взглядах на природу растворов применение гипотетических солей, во всяком случае для мало- и умеренно минерализованных вод, является неправильным по ряду причин.

Молекулы солей в действительности не существуют в растворе. Соль и в твердом состоянии состоит из ионов, а при растворении, как указывалось выше, ионы становятся подвижными и как бы автономно существуют в растворе. Лишь в высокоминерализованных водах, повидимому, часть ионов связана в молекулы или комплексы.

Однако, если даже допустить, что ионы частично находятся в растворе в виде молекул, можно с уверенностью сказать,

что ионы не будут связываться только с определенными видами ионов (по приведенной схеме), а один и тот же вид катионов, например ионы Na^+ , одновременно будут связываться со всеми другими ионами (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-) в определенных, устанавливаемых равновесием отношениях. В действительности заряд ионов уравнивается не одним или несколькими ионами, а общим силовым полем, создаваемым совместным присутствием всех ионов обратного знака.

Наиболее правильным изображением анализа воды является такая форма, которая наиболее реально отражает действительное состояние компонентов в растворе. Такой формой является ионная, соответствующая как современным теоретическим представлениям о растворах, так и согласующаяся с реальной возможностью аналитически определять в растворе именно ионы, а не соли. Способа же определять в растворе содержание молекул солей, как известно, не существует.

3. Классификация вод по их химическому составу

Исключительно большое разнообразие химического состава природных вод как в качественном, так и в количественном отношении вынуждает систематизировать их тем или иным образом. До настоящего времени предложено много классификаций природных вод по их химическому составу. Основой для систематизации в существующих классификациях являются самые различные признаки: величина минерализации, преобладающий компонент или группа их, соотношения между величинами содержания ионов, наличие повышенных количеств каких-либо специфических компонентов газового (CO_2 , H_2S и др.) или ионного состава (Fe, Ra и др.). Известны попытки классифицировать воды соответственно общим условиям, в которых формируется химический состав, а также по гидрохимическому режиму водоемов. Существует ряд классификаций, основанных на гипотетических солях.

Однако до сих пор еще нет достаточно простой классификации, учитывающей все особенности формирования состава воды и весь комплекс растворенных в ней веществ.

Рассмотрим только несколько из предложенных классификаций.

1. Классификация вод по величине их минерализации, т. е. по сумме найденных в воде ионов. Округляя различные существующие пределы, в данной классификации можно наметить следующее деление вод по величине минерализации:

Пресные	до 1,0 г/кг
Солоноватые	1—25 "
Воды с морской соленостью	25—50 "
Воды соленые (с соленостью выше морской)	выше 50 "

Область пресных вод, установленная до 1 г/кг, основана на восприятии человеком вкуса солености при наличии ионов свыше 1 г/кг. Граница в 25 г/кг между солоноватыми водами и водами с морской соленостью установлена на том основании, что примерно при этой минерализации (для морской воды 24,695 г/кг) температура замерзания и максимальной плотности воды совпадают. Граница между водами морской солености и солеными водами установлена потому, что в морях не наблюдается минерализация свыше 50 г/кг; более высокие ее величины характерны только для соляных озер и сильно минерализованных подземных вод. Существуют градации минерализации воды и в более узких пределах, применительно к определенным объектам или районам.

Классификация вод по их минерализации позволяет произвести подразделение вод только в общих чертах и не учитывает особенностей содержания отдельных ионов и газов.

2. Классификация С. А. Щукарева основана на делении вод по присутствию в воде ионов в количестве, большем чем 12,5‰ экв. В естественных условиях в таких количе-

ствах встречаются преимущественно шесть главнейших ионов: Na^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Cl^- , SO_4^{--} , HCO_3^- . Очевидно, что одни катионы или одни анионы в растворе существовать не могут; в нем могут быть сочетания, построенные на комбинациях трех катионов с тремя анионами. На рис. 15 по вертикальной линии нанесены возможные комбинации катионов, а по горизонтальной — анионов. Как видим, из этого числа ионов возможны 49 сочетаний, которые соответствуют 49 классам природных вод. Каждый класс имеет свой номер. Например, состав девятого класса воды определяется присутствием ионов Ca^{++} , Mg^{++} , HCO_3^- и SO_4^{--} в количестве, большем чем 12,5‰ экв каждого из них.

3. Классификация В. А. Александрова построена на делении вод по их составу на шесть классов. Первые три класса (гидрокарбонатный, сульфатный, хлоридный) выделяются по преобладанию одного из следующих ионов: HCO_3^- , SO_4^{--} и Cl^- больше 12,5‰ экв, и содержанию других ионов меньше 12,5 экв,

Mg^{++}	1	8	15	22	29	36	43
$\text{Ca}^{++}, \text{Mg}^{++}$	2	9	16	23	30	37	44
Ca^{++}	3	10	17	24	31	38	45
$\text{Na}^+, \text{Ca}^{++}$	4	11	18	25	32	39	46
Na^+	5	12	19	26	33	40	47
$\text{Na}^+, \text{Ca}^{++}, \text{Mg}^{++}$	6	13	20	27	34	41	48
$\text{Na}^+, \text{Mg}^{++}$	7	14	21	28	35	42	49

$\text{SO}_4^{--}, \text{Cl}^-$ $\text{SO}_4^{--}, \text{HCO}_3^-$ HCO_3^- Cl^- $\text{SO}_4^{--}, \text{Cl}^-$ SO_4^{--}
 HCO_3^- HCO_3^- Cl^-

Рис. 15. Классификационная система природных вод С. А. Щукарева.

считая сумму анионов и катионов за 100⁰/₀ экв. Четвертый класс является комбинированным; к нему относятся воды, если содержание двух или трех анионов превышает 12,5⁰/₀ экв. Каждый из этих четырех классов подразделяется в зависимости от преобладания одного из следующих катионов: Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ . Пятый класс включает воды одного из предыдущих классов при содержании каких-либо специфических ионов, встречающихся в природных водах в малых количествах (Fe , Al , I и др.). Шестой класс объединяет воды, содержащие в повышенных количествах газы (CO_2 и H_2S) и радиоактивные вещества.

Эта классификация, как видно, удобна для минеральных вод.



Рис. 16. Схема классификации природных вод по преобладающему аниону и катиону и соотношению между главнейшими ионами.

4. Классификация О. А. Алекина сочетает принцип деления по преобладающим анионам и катионам с делением по соотношениям между ионами. Все природные ионы делятся по преобладающему аниону (по эквивалентам) на три класса: гидрокарбонатных и карбонатных ($\text{HCO}_3' + \text{CO}_3''$), сульфатных (SO_4'') и хлоридных (Cl') вод (рис. 16). Каждый класс по преобладающему катиону подразделяется на три группы: кальциевую, магниевую и натриевую. Каждая группа, в свою очередь, подразделяется на три типа вод, определяемых соотношением между ионами в мг-экв.

Первый тип характеризуется соотношением $\text{HCO}_3' > \text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$. Воды этого типа образуются при значительном участии изверженных пород, содержащих большие количества Na^+ и K^+ , в результате чего в воде появляются ионы Na^+ и HCO_3' . Могут они образовываться в некоторых случаях и при обмене Ca^{++} на Na^+ , содержащийся в почвах или породах (например, глауконитах, щелочных глинах). Воды первого типа чаще

всего маломинерализованы, но питаемые этими водами бессточные озера накапливают HCO_3' и CO_3'' в очень больших количествах.

Второй тип характеризуется соотношением $\text{HCO}_3' < \text{Ca}'' + \text{Mg}'' < \text{HCO}_3' + \text{SO}_4''$. Генетически воды этого типа связаны с различными осадочными породами и продуктами выветривания коренных пород, являясь преимущественно смешанными водами. К этому типу относится большинство рек, озер и подземных вод малой и умеренной минерализации.

Третий тип характеризуется соотношением $\text{HCO}_3' + \text{SO}_4'' < \text{Ca}'' + \text{Mg}''$ или, что то же самое, $\text{Cl}' > \text{Na}'$. Генетически эти воды являются смешанными и подвергнувшимися значительным изменениям в результате катионного обмена, обычно Na' из раствора на Ca'' или Mg'' из почв и пород. К этому типу принадлежат воды океана, морей, лиманов, реликтовых водоемов и многих сильно минерализованных подземных вод.

Четвертый тип характеризуется соотношением $\text{HCO}_3' = 0$, т. е. воды этого типа кислые. Поэтому в класс карбонатных вод этот тип не входит и его воды находятся только в сульфатном и хлоридном классах в группах Ca'' и Mg'' , где нет первого типа (рис. 16).

Для обозначения в данной классификации существуют символы. Класс обозначается символом, выводимым из названия соответствующего аниона (C, S, Cl), а группа — своим химическим символом, который пишется в виде степени к символу класса. Принадлежность к типу обозначается римской цифрой внизу символа класса. Символы пишутся следующим образом: $\text{C}_{\text{II}}^{\text{Ca}}$ (гидрокарбонатный класс, группа кальция, тип второй), $\text{S}_{\text{III}}^{\text{Na}}$ (сульфатный класс, группа натрия, тип третий) или $\text{Cl}_{\text{III}}^{\text{Na}}$ (хлоридный класс, группа натрия, тип третий).

Кроме того, к индексу добавляется величина минерализации (внизу, с точностью до 0,1 г/кг) и общая жесткость (вверху, с точностью до целых единиц мг-экв), например, $\text{C}_{\text{II} 0,4}^{\text{Ca} 5}$.

В некоторых случаях в индекс следует вводить второй по величине анион или катион, если его содержание (в пределах 5‰ экв) уступает преобладающему иону. Например, у воды р. Аму-Дарья 15 октября 1938 г. был индекс $\text{SC}_{\text{II} 0,5}^{\text{Ca} 5}$.

5. Примером классификаций, основанных на гипотетических солях, может быть классификация Ч. Пальмера, получившая в свое время широкое распространение в СССР. Согласно этой классификации воды делятся на классы по соотношению мг-экв $\text{Na}' + \text{K}' (a)$ и $\text{Cl}' + \text{SO}_4'' + \text{NO}_3' (d)$. Все воды, по Пальмеру, делятся на пять классов, согласно следующим соотношениям: для класса I — $d < a$, для класса II — $d = a$, для класса III — $a < d < a + b$, для класса IV — $d = a + b$ и для класса V с кислыми водами — $d > a + b$, где b — мг-экв $\text{Ca}'' + \text{Mg}''$. Соче-

тая ионы по принципу Фрезениуса, Пальмер вычисляет содержание гипотетических солей в ‰ экв, которые объединяет в шесть групп, называемых качествами воды: 1-я соленость (соли Na^+ и K^+ и сильных кислот), 2-я соленость (соли Ca^{++} и Mg^{++} и сильных кислот), 3-я соленость (соли Fe и сильных кислот); 1-я щелочность (соли Na^+ и K^+ и слабых кислот), 2-я щелочность (соли Ca^{++} Mg^{++} и сильных кислот) и 3-я щелочность (Fe и H^+ в сочетании со слабыми кислотами). Например, вода р. Оки, взятая 9 сентября 1940 г., будет характеризоваться, по Пальмеру, следующими качествами:

1-я соленость	17,6‰	1-я щелочность	0
2-я соленость	11,5‰	2-я щелочность	70,9‰
3-я соленость	0	3-я щелочность	0

Не останавливаясь на ряде других недостатков этой классификации, отметим только основной — методологически неправильное построение классификации на основе не существующих в растворе солей, составленных по принципу их растворимости, в то время как выводы на основании классификации делаются о генезисе солей, растворенных в воде.

4. Приемы наглядного изображения результатов химического анализа воды

При сопоставлении различных по химическому составу вод удобно пользоваться приемами, наглядно выявляющими химические свойства и особенности состава данной воды. К таким приемам можно отнести: характеристические соотношения и формулы, графические способы изображения анализа воды и графические способы изображения пространственного изменения состава воды.

Характеристические соотношения применяются в весьма различных вариациях и служат для характеристики относительного содержания или определенных свойств одного или нескольких ионов. Таковыми является отношение содержания иона к величине общей минерализации, как, например, $\frac{\text{Cl}}{\Sigma_{\text{и}}}$ или $\frac{[\text{A}^+]}{\Sigma_{\text{и}}}$, которые имеют широкое распространение при изучении морей. Соотношения могут быть и между группами ионов; например, для характеристики вод нефтяных месторождений применяются соотношения $\frac{\text{SO}_4^{--}}{\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{--}}$, $\frac{\text{Cl}^-}{\text{SO}_4^{--} + \text{CO}_3^{--}}$ и др. Могут применяться соотношения и между отдельными ионами. Таким весьма интересным отношением является коэффициент $\frac{\text{Na}^+}{\text{Cl}^-}$, указывающий на наличие метаморфизации воды,

¹ А — щелочность, выраженная в мг-экв.

потому что при величине $\frac{Na^+}{Cl^-} < 1$, очевидно, часть Na^+ , а именно, $[Cl^-] - [Na^+]$, заменена при обменной адсорбции, так как присутствие солей $CaCl_2$ и $MgCl_2$ в породах мало вероятно. Показателем коэффициент $\frac{Ca^{++}}{Mg^{++}}$, обычно уменьшающийся с увеличением минерализации воды, коэффициенты $\frac{Cl^-}{Br^-}$ и $\frac{Cl^-}{I^-}$, характеризующие сходство солевых залежей и рассолов подземных вод с морской водой. Широко применяются характеристические коэффициенты при изучении соленых вод, где они являются критерием классификации (стр. 234). Следует с осторожностью относиться к коэффициентам, выводимым на основе применения гипотетических солей, как построенных на условных допущениях.

Для общей характеристики химического состава воды основные его свойства объединяют в одной формуле или индексе. Такова, например, широко распространенная формула Курлова, часто применяемая для минеральных вод. В этой формуле в числителе дроби пишут анионы, а в знаменателе — катионы, присутствующие в количестве, большем 50% мг-экв. Внизу к символу иона приписывается содержание его в % экв. Впереди дроби сокращенно ставится величина минерализации (М) в г/кг и недиссоциированные части или газы, если они придают воде специфические свойства (CO_2 , H_2S , радиоактивность), а сзади — температура и дебит. Например, состав воды Александровского источника в Пятигорске изобразится по формуле Курлова в следующем виде:

$$[CO_{2,0}^2 H_2S_{0,01}] M_5 \frac{r_{Cl_{20}} r_{HCO_{18}^3} r_{SO_{11}^4}}{r_{Na_{30}} r_{Ca_{15}}} t_{45}^c D 5660.$$

Удобным способом выяснения сходства химического состава разных вод является применение графика-квадрата Н. И. Толстихина (рис. 17). Стороны этого квадрата разделены на 50 частей соответственно 50% экв, причем на верхней стороне нанесено содержание $Na^+ + K^+$, на нижней — $Ca^{++} + Mg^{++}$, а на боковых — содержание $HCO_3^- + CO_3^{--}$ и $SO_4^{--} + Cl^-$. Величины содержания каждой пары катионов и анионов меняются на противоположных сторонах в обратных направлениях, поэтому для нанесения на квадрат состава какой-либо воды достаточно знать в качестве абсциссы % содержания мг-экв $Ca^{++} + Mg^{++}$ или $Na^+ + K^+$ и в качестве ординаты — содержание % экв одной из групп анионов. Сходные по составу, а часто и по генезису воды располагаются при нанесении на данный квадрат близко друг к другу, образуя естественные группировки. Некоторым неудобством этого способа является объединение в группы Ca^{++} с Mg^{++} и SO_4^{--} с Cl^- .

угольников служит для изображения анионов, другой — для катионов. В каждом треугольнике на основании величин % экв наносится точка, характеризующая положение данного состава

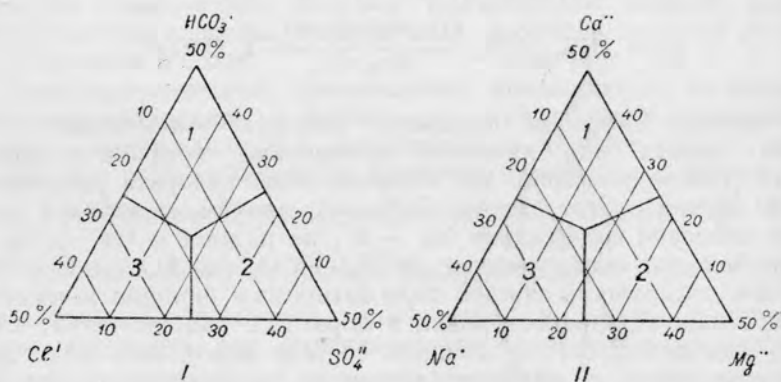


Рис. 18. Треугольная форма диаграмм (анионы и катионы) для обработки результатов большого числа анализов воды.

воды на графике. При этом достаточно знать величину $\% экв$ двух ионов. Сначала отсчитывают по стороне треугольника $\% экв$ одного из ионов и проводят в направлении следующей (по отсчету $\% экв$) стороны прямую линию, параллельную третьей стороне. То же самое проделывают и на следующей стороне. Пересечение двух проведенных линий дает положение точки. К. В. Филатов предлагает соединить оба треугольника и пользоваться полученным ромбом.

Н. И. Толстихиным предложен и другой график для нумерации природных вод, построение которого ясно из рис. 19.

Здесь содержание $мг-экв$ анионов и катионов принято отдельно за 100% . Очевидно, что наиболее минерализованными будут воды, имеющие большие номера (88, 89, 98, 99, 100).

Для газов Н. И. Толстихиным предложен график-треугольник (рис. 20), стороны которого разделены на 100 частей. Применение этого графика сходно с графиком-квадратом. Встречающиеся в природных водах газы подразделяются здесь на три группы: кислородную (O_2 , CO_2), водородную (H_2 , H_2S , CH_4), азотную (N_2 и благородные газы). Любая вода этих групп может быть нанесена на график, наглядно выявляя сходные по газовому составу воды различных объектов.

Из многочисленных графических способов, предложенных для изображения химического состава природной воды, очень широкое распространение получил способ Роджерса в видоизменении П. А. Кашинского. По Роджерсу анализ воды изображается в виде двух вертикальных или горизонтальных прямоугольников, на одном из которых нанесены $\% экв$ анионов, а на другом — $\% экв$ катионов в порядке последовательности, предложенной Фрезениусом.

Изображенный таким способом анализ воды р. Оки представлен на рис. 21, а. Соединение линий, ограничивающих величины содержания ионов, показывает (между прямоугольниками) качество воды по Пальмеру.

При всей своей наглядности этот способ имеет те же недостатки, что и классификация Пальмера, — гипотетичность

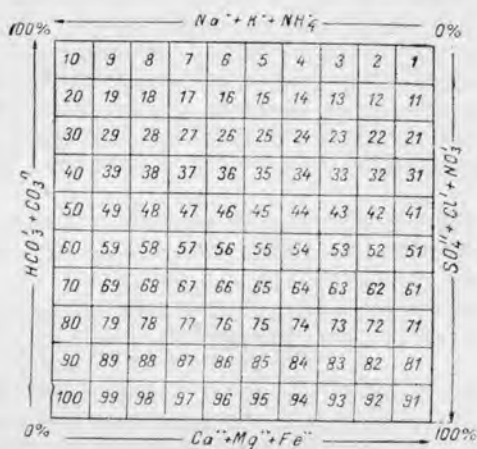


Рис. 19. График-квадрат для нумерации природных вод по их химическому составу (по Н. И. Толстихину).

построенных молекул солей. Поэтому этот способ не передает состояния, реально существующего в растворе.

Кроме того, что особенно важно, неточен он и как генетический прием для выяснения происхождения воды, в качестве

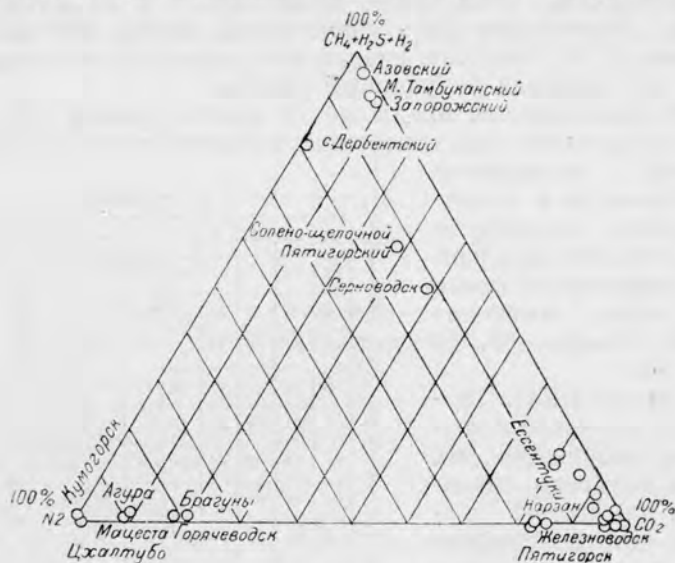


Рис. 20. График-треугольник с нанесенными данными о газовом составе кавказских минеральных вод.

которого он часто применяется. Естественно, что состав солей, полученный комбинированием ионов в порядке „реакционной“ способности или растворимости получающихся солей, не имеет

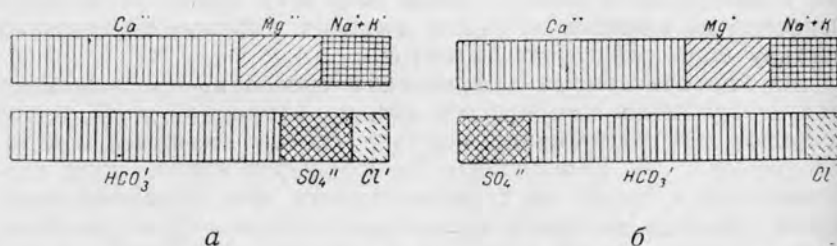


Рис. 21. а) Графическое изображение анализа воды по Роджерсу в видоизменении П. А. Кашинского; б) Видоизмененный график.

никакого отношения к составу солей, являющихся в природных условиях источниками появления этих ионов в воде.

Вообще разрешение вопроса о происхождении воды только на основе имеющихся данных о составе воды, не зная конкрет-

ной обстановки формирования ее в отношении состава почв, пород и других физических, химических и биологических факторов, может повлечь к ошибочным выводам. Некоторую ясность в этот вопрос можно внести, если расположить ионы при сочетании их в молекулы солей в той последовательности, в которой вероятнее всего встретить их в природных условиях до растворения. Так, большая часть SO_4^{--} , а иногда и все количество этих ионов в маломинерализованных водах могло появиться в результате растворения CaSO_4 , а не MgSO_4 , (рис. 21, б) как это получается по графику Роджерса—Кашинского. Несомненно также, что часть Na^+ может происходить не только из NaCl , но и из Na_2CO_3 (при выветривании) и в ряде случаев — из Na_2SO_4 . Состав известняков и доломитов в разных районах весьма различен, поэтому доля Ca^{++} и Mg^{++} при растворении карбонатов неодинакова. Все это должно быть учтено для получения хотя бы примерной генетической схемы. Кроме того, надо иметь в виду наличие и других процессов (стр. 46).

Особенно широко применяются графики при изучении солевых равновесий в соляных озерах на основе физико-химического анализа, разработанного Н. С. Курнаковым. Эти графики, построенные на основании экспериментальных данных, указывают на зависимость свойств раствора (удельный вес, выпадение осадка и пр.) от его состава.

Для наглядного изображения изменений состава воды в водоеме применяются обычно графики в системе координат, из которых наиболее распространенными являются изображающие изменение: 1) состава с глубиной (рис. 44 и др.), 2) состава во времени (рис. 31, 32 и др.) и 3) состава с глубиной во времени (рис. 56, 59 и др.). Для изображения пространственного распределения вод различного химического состава по территории какого-либо района служат гидрохимические карты, на которых с помощью изолиний или оконтуривания районов со сходными по составу водами наглядно показаны химические особенности вод, иногда даже обширных районов (рис. 43, 28).

5. Общие представления о химическом анализе воды

Химический анализ. Химический анализ воды является одной из ветвей обширной области химии — аналитической химии, занимающейся разработкой способов определения химического состава различных веществ.

Аналитическая химия подразделяется на два раздела: 1) качественный анализ, отвечающий на вопрос о том, из каких элементов (ионов, простых или сложных веществ) состоит исследуемое вещество; 2) количественный анализ, разрешающий вопрос о том, в каких количественных соотношениях содержатся составные части в этом веществе.

Качественный анализ мало применим для природных вод, так как качественный состав воды обычно бывает заранее известен. Основная задача заключается в количественном определении химического состава растворенных в природных водах веществ.

Количественный анализ является большим разделом аналитической химии, охватывающим весьма большое количество разных методов, основанных на самых различных принципах. Из них выделяют три основные группы: весовой анализ, объемный анализ и физико-химические методы анализа. Последние, в свою очередь, подразделяются на методы: колориметрический, нефелоскопический, спектроскопический, электрометрический, кондуктометрический, полярографический и многие другие.

Для количественного определения химического состава воды применяют главным образом методы объемного и весового анализа, а также некоторые физико-химические методы. Подробным изучением методов количественного анализа и приемов аналитической работы занимаются специалисты-аналитики. Здесь же будут рассмотрены только основные приемы объемного анализа и колориметрического метода, с которыми часто приходится встречаться в практической работе при изучении природных вод.

Понятие об объемном анализе. Методы объемного анализа являются наиболее распространенными в аналитической химии, в частности при химическом анализе воды. Они сравнительно несложны, не требуют дорогостоящего оборудования и довольно легко выполнимы, при предварительной подготовке в лаборатории точных навесок, даже в полевой обстановке, занимая при этом сравнительно мало времени. Вместе с тем результаты, полученные при помощи методов объемного анализа, в большинстве случаев не уступают по точности другим методам количественного анализа.

Объемный количественный анализ основан на измерении количества вступивших между собой в реакцию веществ в тот момент, когда они добавлены друг к другу в эквивалентных количествах. Измерив объемы растворов и зная концентрацию одного вещества, можно рассчитать концентрацию, а следовательно, и количество другого.

Рассмотрим принцип, положенный в основу объемного количественного анализа, на конкретном примере определения содержания в растворе едкого натра.

Допустим, что в колбе имеется известный объем (v_1) раствора едкого натра, содержание которого в растворе неизвестно (X). Возьмем раствор соляной кислоты с точно известной концентрацией, например 0,1N. Наполним этой кислотой специальный измерительный сосуд — бюретку и начнем приливать кислоту из бюретки в колбу с раствором едкого натра (рис. 22). Протекает реакция нейтрализации



Если прекратить приливание раствора HCl в тот момент, когда его будет прилито в колбу столько, сколько требуется для полной нейтрализации NaOH , то, отсчитав по бюретке объем прилитой соляной кислоты (v_2) и зная ее концентрацию, т. е. нормальность (N), можно рассчитать количество едкого натра, содержащегося в колбе.

Очевидно, что при полной нейтрализации количество эквивалентов едкого натра, находящегося в колбе, должно быть равно количеству эквивалентов кислоты, прилитой в колбу, т. е.

$$\mathcal{E}_{\text{NaOH}} = \mathcal{E}_{\text{HCl}}$$

Количество же эквивалентов прилитой кислоты легко определить, так как нормальность раствора выражается количеством эквивалентов вещества, находящегося в 1 л раствора. Следовательно, если имеется децинормальный раствор соляной кислоты, то в 1 л раствора содержится 0,1 г-экв HCl , а в прилитом объеме v_2 , очевидно, $0,1 \cdot \frac{v_2}{1000}$ экв, или $0,1 \cdot v_2$ мг-экв. Таким образом, при любой нормальности кислоты N_2 и любом количестве добавленного раствора кислоты v_2 количество мг-экв кислоты, затраченное на нейтрализацию, будет равно

$$\mathcal{E}_{\text{HCl}} = N_2 \cdot v_2 \text{ мг-экв.}$$

Следовательно, искомое количество мг-экв щелочи в колбе будет равно

$$\mathcal{E}_{\text{NaOH}} = \mathcal{E}_{\text{HCl}} = N_2 \cdot v_2 \text{ мг-экв.}$$

Если требуется определить количество вещества в миллиграммах, то количество мг-экв надо умножить на эквивалентный вес, т. е. в данном случае (для NaOH) на 40,01

$$X = \mathcal{E}_{\text{NaOH}} \cdot 40,01.$$

Если известен объем налитого в колбу раствора щелочи (v_1), можно рассчитать и концентрацию данного раствора. В нашем примере весовое количество щелочи определено равным X , а объем раствора щелочи был равен v_1 . Очевидно, концентрация этого раствора (C) в миллиграммах на 1 л может быть найдена из соотношения

$$C = \frac{X \cdot 1000}{v_1}.$$

Процесс приливания из бюретки одного раствора к другому до наступления равенства эквивалентов называется титрова-

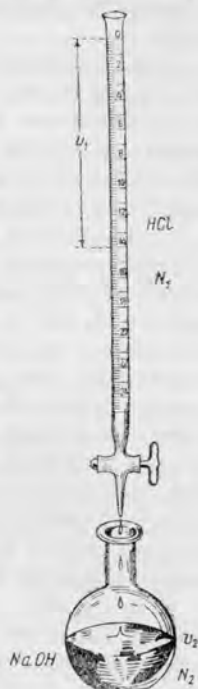


Рис. 22. Бюретка для титрования и колба с титруемым раствором.

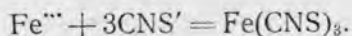
нием. Соответственно этому раствор, содержащийся в бюретке и постепенно вводимый в реакцию, называется титрующим, а раствор, к которому он добавляется, называется титруемым. Момент, в который количество эквивалентов вещества в титруемом растворе будет равно количеству эквивалентов прилитого титрующего раствора, называется наступлением эквивалентной точки титрования. Как видно, основная задача при титровании в объемном анализе заключается в том, чтобы точно установить момент наступления эквивалентной точки титрования.

Для установления эквивалентной точки титрования в объемном анализе используются различные способы. Наиболее распространенным является добавление к титруемому раствору такого вещества, которое изменением своего внешнего вида (обычно изменением цвета) указало бы на наступление эквивалентной точки. Такое вещество носит название индикатора, т. е. показателя.

При количественном определении кислот или щелочей в качестве индикатора обычно используют некоторые органические красители, обладающие способностью менять свою окраску при изменении pH раствора. Например, широко применяются при титровании следующие индикаторы: метиловый красный, метиловый оранжевый, фенолфталеин и др. Первые два красителя имеют в кислой среде красный цвет. Каждый из индикаторов меняет окраску только в определенном интервале pH: метиловый красный — в интервале 4,2—6,3; метиловый оранжевый — 3,0—4,6; фенолфталеин — 8,3—10,0. Поэтому при работе необходимо строго придерживаться индикатора, указанного для того или иного определения.

Для других методов объемного анализа служат иные индикаторы (крахмал, K_2CrO_4 и др.). В некоторых случаях наступление эквивалентной точки определяется по изменению цвета одного из реагирующих растворов, который таким образом является одновременно и индикатором (например, раствор $KMnO_4$).

Понятие о колориметрическом методе анализа. Колориметрический метод анализа основан на определении количества вещества, содержащегося в растворе, по интенсивности окраски продуктов химических реакций, образуемых данным веществом при добавлении специфического реактива, способного вызвать эту окраску. Например, известно, что при добавлении к раствору железа (Fe^{+++}) роданистого калия ($KCNS$) появляется интенсивное красное окрашивание вследствие образования роданистого железа



Очевидно, если взять в один сосуд определенный объем искусственно приготовленного раствора с известным содержа-

нием железа, а в другой сосуд равный объем исследуемой воды с неизвестным содержанием железа и затем добавить в оба раствора одинаковое количество KCNS, то по интенсивности появившейся окраски можно судить о том, в каком из сосудов содержится больше железа. Его будет, конечно, больше в том сосуде, в котором окраска интенсивнее. Если окраска в обоих сосудах совпадает, то содержание железа в них будет равным и, если известно содержание железа в искусственном растворе, оно может быть количественно определено и для исследуемой воды. Если же окраска в сосудах не совпадает, то следует подобрать такой раствор, при котором она совпадает. Зная содержание железа в этом искусственном растворе, определяют искомое содержание железа в анализируемой воде.

Обычно для определения заранее готовят ряд искусственных растворов с содержанием анализируемых ионов в пределах ожидаемого содержания их в исследуемой воде. Практически это осуществимо путем приготовления так называемой колориметрической шкалы, т. е. ряда пробирок или стеклянных цилиндров, в которые налиты одинаковые объемы искусственных растворов с различным, но точно известным содержанием анализируемых ионов. Например, при ожидаемом содержании железа в воде в пределах до 1 мг Fe/l можно сделать шкалу с содержанием его через интервалы 1,0; 0,8; 0,6; 0,4; 0,2; 0,1; 0,08; 0,06; 0,04; 0,02. Выбираемые интервалы являются, таким образом, произвольными и зависят от требуемой точности результатов определения. Затем в такую же пробирку наливается исследуемая вода, после чего во все растворы шкалы и в воду одновременно приливается равное количество специфического реактива. Появившуюся в исследуемой воде окраску сравнивают с окрасками шкалы и по совпадению окрасок судят о содержании железа в исследуемой воде.

Методом колориметрических шкал можно определять не только железо, но и ряд других ионов. Так, при химическом анализе воды этим методом определяют концентрацию ионов водорода, содержание нитратного иона (NO_3'), нитритного иона (NO_2') и некоторых других.

Разумеется, что для каждого из определений по методу колориметрических шкал применяется специальный реактив, способный вызвать окраску только с данными ионами. Если, например, для определения железа таким реактивом является роданистый калий, то для определения концентрации ионов H^+ служат органические красители, для определения NO_3' — сернокислый раствор дифениламина и т. д.

Кроме метода шкал, существует ряд других методов колориметрического анализа, например метод колориметрического титрования, метод уравнивания окрасок изменением столба жидкости и др.

Колориметрические методы позволяют определить содержание очень малых количеств растворенного вещества (до сотых и тысячных долей $мг/л$), но они менее точны, чем методы весового и объемного анализа. Поэтому колориметрические методы применяются при анализе химического состава воды только в отношении ионов, содержащихся в очень малых количествах (биогенные вещества, микроэлементы), так как при этом большая точность не имеет столь существенного значения.

Положительной стороной колориметрических методов является быстрота определения и несложность приемов, однако этими методами может быть определено содержание только тех ионов, которые дают окрашенные продукты реакций.

ГЛАВА V

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ

Помимо паров, в атмосфере при определенных условиях присутствует находящаяся в высокодисперсном состоянии капельно-жидкая вода, образующаяся преимущественно при конденсации паров. Несмотря, казалось бы, на полную изолированность атмосферной воды от земли, эта вода имеет свой химический состав, часто довольно разнообразный в качественном и количественном отношении.

К наиболее постоянным компонентам химического состава атмосферной воды относятся газы (O_2 , CO_2 , N_2 , благородные газы), источником появления которых является атмосфера. Содержание газов в воде благодаря хорошей аэрации близко к насыщению при данных физических условиях (t° и P).

Ионы могут появиться в атмосферной воде в результате ряда причин, из которых важнейшими являются следующие.

1. Принос солей с водяными брызгами, подхватываемыми ветром с поверхности водоемов. Наиболее высокодисперсные частицы воды благодаря конвекционным токам могут подниматься на значительную высоту и затем быть перенесенными воздушными течениями на большие расстояния в глубь материка. Вероятно, что при этом вода частично испаряется и в воздухе остаются мельчайшие взвеси концентрированных растворов или даже сухих солей.

2. Эоловый принос сухих, легко растворимых солей. Известно, что эоловая эрозия является одним из существенных факторов изменения земной поверхности, и в атмосфере всегда находится в значительном количестве минеральная пыль, поднимаемая ветром с поверхности земли и переносимая часто на значительные расстояния. В состав этой высокодисперсной взвеси входят и легко растворимые соли, образующиеся на поверхности коры выветривания, особенно на солончаковых

почвах и высохших соленых озерах. Растворение этих солей в атмосферной влаге создает ее минерализацию.

3. Продукты вулканических извержений, выбрасываемые в атмосферу и содержащие значительные количества легко растворимых веществ. Так, например, по Квензелю, вулканический пепел Везувия содержит до 1,45% растворимых солей, в которых содержится: 0,18% Cl , 0,66% SO_3 и 0,01% NH_3 .

4. Промышленные загрязнения воздуха, получающиеся главным образом от сжигания угля (SO_2 , окислы азота) и химических производств.

5. Атмосферные разряды, при которых происходит окисление атмосферного азота в его окислы.

Сведений о химическом составе воды, находящейся во взвешенном состоянии в атмосфере, в литературе не имеется, так как это определение связано с большими техническими трудностями, хотя для научных целей оно представляет несомненный интерес при выяснении генезиса воздушных масс. Обычно же изучают химический состав атмосферных осадков. Минерализация последних будет всегда отличаться от атмосферной воды, так как, с одной стороны, происходит разбавление атмосферной воды дождевой водой, а, с другой — при своем падении дождевые капли собирают из воздуха и увлекают с собой взвешенные частицы растворимых солей самого различного происхождения. По подсчетам С. В. Доброклонского и П. Б. Вавилова, капля дождя в 50 мг, падая с высоты 1 км, „омывает“ 16,3 л воздуха. Учитывая большую поверхность падающих капель, можно подсчитать, что 1 л дождевой воды при своем падении омывает $3,26 \cdot 10^5$ л воздуха. Поэтому состав атмосферных осадков зависит не только от состава атмосферной воды, но и от количества сухих примесей в воздухе и величины выпадающих осадков, а также и от условий, сопутствующих выпадению осадков (высоты дождевых облаков, направления ветра, предшествовавшей погоды, температуры воздуха и характера осадков — дождь или снег).

Таким образом, на поверхность земли через атмосферу поступают: 1) соли, растворенные в атмосферных осадках, 2) сухие эоловые соли с поверхности земли и 3) соли, увлекаемые ветром с поверхности океана и морей (соли импультверизации). Практически разделить эти соли трудно и собираемые открытыми сосудами атмосферные осадки включают соли из всех трех источников.

Сведений о химическом составе атмосферных осадков еще очень мало и они в значительной мере бессистемны. Содержание ионов в атмосферных осадках обычно невелико и только в отдельных случаях достигает значительной величины.

Наибольшее содержание солей в атмосферных осадках наблюдается преимущественно в приморских и засушливых районах. Брук наблюдал при сильном западном ветре в 70 км

от берега Англии появление на стеклах налета солей около 0,1 г на 1 м² поверхности. Вильсон определил в Англии, при тех же условиях, на расстоянии 80 км от берега до 186 мгСl'/л, что соответствует выпадению 9 кгСl'/га. В северной Голландии де Брюйн во время шторма отметил содержание Сl' в осадках до 300 мг/л.

Исследования выноса морских солей ветром провел Л. К. Блинов на побережье Каспийского моря. Экспериментально было найдено, что при средней скорости ветра 6 м/сек через каждый погонный километр береговой линии с моря в сутки выносятся 52 т солей, а при скорости ветра 10 м/сек до 185.

Таблица 27

Содержание Сl' и SO₃ в атмосферных осадках по территории Европейской части СССР в среднем за год
(по Я. Витыню)

Пункт	Дата	Осадки		Сl'		SO ₃ "	
		число дней	мм	мг/л	кг/га	мг/л	кг/га
Ленинград, Лесной институт	IV 1909— III 1910	225	645,5	3,56	22,99	12,21	78,81
Ленинград, Охтенское лесничество	20/V 1909— 1/V 1910	209	669,1	2,36	15,79	11,87	79,38
Павловск, обсерватория	21/III 1909— 28/III 1910	229	521,5	1,57	8,22	3,52	18,35
Луга, ст. Запольск . . .	11/V 1909— 1/IV 1910	—	486,0	3,01	14,62	2,22	10,81
Смоленская обл., Энгельгардская опытная станция	15/IV 1909— 1/IV 1910	255	660,0	3,06	20,31	1,00	6,62
Мариуполь, опытное лесничество	1/V 1909— 1/V 1910	93	339,2	3,77	12,77	16,26	55,18
Тульская обл., Шатиловская опытная станция	1/IV 1909— 1/IV 1910	141	476,4	1,83	8,71	1,92	9,17
Самарская обл., Боровская опытная станция	19/IV 1909— 1/IV 1910	124	541,2	1,95	10,55	1,06	5,75

Однако вынос ветром столь значительных количеств солей происходит только при сильных ветрах. При нормальных условиях вынос морских солей ограничивается сравнительно небольшой береговой зоной. По наблюдениям С. В. Доброклонского и П. Б. Вавилова, крупные частицы морской воды оседают в пределах 200—250 м от берега, а дальше содержание солей становится в осадках более или менее постоянным. Среднее годовое содержание ионов Сl' в атмосферных осадках

в 30 км от Лондона составляет только 2,01 мг/л, что соответствует поступлению в почву 16,2 кг/га. В Чичестере это количество повышается до 3,25 мг/л, т. е. до 27,5 кг/га почвы.

Тщательно проведенная в 1910 г. Я. Витынем работа показывает, что примерно такие же величины Cl' содержатся в атмосферных осадках, выпадающих в Европейской части СССР (табл. 27), причем в распределении ионов Cl' по территории СССР не наблюдается особо резких отклонений, и содержание их оказывается более или менее равномерным для всей площади. Этого нельзя сказать про содержание ионов SO_4'' , количество которых в сильнейшей мере зависит от близости больших городов и промышленных центров, являющихся важней-

Таблица 28

Содержание Cl' и SO_3 в атмосферных осадках в различное время года в 1909—1910 гг.
(по Я. Витыню)

Ленинград, Лесной институт			Тульская обл., Шатиловская опытная станция		
Время сбора осадков	Cl' мг/л	SO_3 мг/л	Время сбора	Cl' мг/л	SO_3 мг/л
20/II—9/III	2,10	—	IV	2,80	1,03
29/III—27/IV	3,22	16,06	V	0,70	2,33
28/IV—14/V	15,68	30,60	VI	0,40	1,03
14/V—20/VI	3,43	13,55	VII	0,70	1,30
20/VI—13/VII	2,17	4,74	VIII	1,10	4,33
14/VII—17/VII	1,40	6,38	IX	5,50	5,07
18/VII—10/VIII	1,05	3,26	X	3,60	3,64
10/VIII—11/VIII	0,98	1,72	XI	0,96	2,20
12/VIII—9/IX	2,70	8,16	XII	5,80	6,38
10/IX—5/X	2,94	6,96	I (1910)	20,10	7,34
6/X—31/X	2,80	14,03	II	9,00	7,72
XI	2,60	17,32	III	2,90	6,93
XII	1,54	10,60			
I (1910)	2,52	12,20			
II	3,04	32,92			
III	19,32	25,44			
IV	4,70	19,26			
V	2,90	9,04			

шими поставщиками SO_3 для воздуха. Это подтверждается и тем, что наибольшее содержание SO_4'' наблюдается вблизи больших городов в зимние месяцы, что можно поставить в связь с усиленным отоплением каменным углем (табл. 28). В годичных изменениях можно отметить, что наибольшее содержание Cl' вблизи Ленинграда наблюдалось весной и осенью, когда доминируют ветры с моря.

Значительно большие количества Cl' и SO_4'' наблюдались в атмосферных осадках в районах, богатых солончаковыми

почвами. Так, по данным Н. И. Усова, в районе нижнего Поволжья в 1936 и 1937 гг. по ряду станций (Баскунчак, Эльтон, Александровск-Гай, Новоузенск) в среднем за год выпадает на почву до 475 кг солей на га (табл. 29).

Таблица 29

Некоторые данные о составе солей, ежегодно поступающих в Нижнее Поволжье с атмосферными осадками
(по Н. И. Усову)

Содержание солей	HCO_3'	Ca''	Mg''	$\text{K}'+\text{Na}'$	Cl'	SO_4''	Сумма
мг/л	61	25,5	3,9	35	36,5	44	205,9
кг/га в год . .	141	58,6	9	80,5	85	101	475,1

Характерно, что преобладающей составной частью атмосферных осадков в данном случае является HCO_3' , а не Cl' и SO_4'' . В отдельных случаях содержание Cl' доходило до 500—600 мг/л (ст. Баскунчак).

Изучение состава атмосферных осадков проведено в последнее время (1948—1952 гг.) Е. С. Бурксером, Н. Е. Федоровой и Б. Б. Зайдлис. Ими были подвергнуты анализу 132 пробы атмосферных осадков, собранных в 40 пунктах, расположенных на значительной части территории СССР. Результаты исследования показали весьма пестрый химический состав атмосферных осадков по территории СССР.

Наибольшие величины минерализации воды наблюдались в районах, расположенных вблизи моря и соляных водоемов. Так, для станций Заполярья сумма ионов составляла 17—79 мг/л,

Таблица 30

Результаты анализов атмосферных осадков в северо-западных районах СССР
(по Е. С. Бурксеру)

Ионы	мг/л
Cl'	3,62
SO_4''	4,66
HCO_3'	12,45
Na'	2,30
Ca''	3,21
Mg''	1,33

с средним содержанием Cl' 8,88 мг/л, SO_4'' — 8,77 мг/л и HCO_3' — 18,3 мг/л. Несколько меньшие количества наблюдались на о. Сахалин и очень высокие — в районе оз. Эльтон и особенно в районе Аральского моря.

Наименьшие величины минерализации воды наблюдались в высокогорных областях и на Земле Франца-Иосифа.

Для северо-западных районов СССР результаты анализов атмосферных осадков были близки к величинам, полученным Я. Витынем (табл. 30). Результаты среднего содержания ионов для 40 станций по всей территории СССР на основании 132 анализов приводятся в табл. 31.

Весьма важным обстоятельством для выяснения происхождения состава атмосферных осадков является наблюдающееся почти при всех исследованиях преобладание SO_4'' над Cl' . В среднем содержание SO_4'' вдвое больше, чем Cl' . Следовательно, ионы SO_4'' в основной своей части оказываются не морского происхождения, так как в этом случае отношение SO_4'' к Cl' должно быть равно 0,14. Только для районов Заполярья и вблизи соляных водоемов наблюдалось превышение Cl' над SO_4'' (Заполярье — 0,99, Эльтон — 2,46 и Арал — 0,55 мг/л).

Кроме морской воды, источниками ионов SO_4'' в атмосферных водах могут быть: продукты вулканических выделений, промышленные газы, биохимические процессы, протекающие при распаде органических веществ с выделением сероводорода, и соли, поднимаемые ветром вместе с пылью с поверхности земли. Последние имеют, повидимому, большое значение в балансе переносимых через атмосферу солей.

К сожалению, методика сбора атмосферных осадков в большинстве случаев не устраняет влияния механических примесей, приносимых ветром.

Для открытых водоемов это обстоятельство не имеет значения, так как соли будут растворяться в воде. Для водосборов же выпадение золых солей в сухом состоянии является обратимым процессом и значительная часть выпавших солей может быть перенесена ветром в другие районы.

Действительно, в воде из снега содержание Cl' и SO_4'' значительно меньше, чем в жидких атмосферных осадках. Так, по наблюдениям П. П. Воронкова, в 1948 г. в районе Валдая содержание ионов SO_4'' и Cl' было следующим (табл. 32).

Большое значение для растительности имеет поступление в почву с атмосферными осадками соединений азота. Их источниками являются промышленные газы и главным образом продукты окисления атмосферного азота. Судя по наблюдениям Н. Фейльтцена и И. Люгнера (1909 г.), на станции Флюхульт (Швеция) содержание соединений азота в течение года колеблется в пределах нескольких десятых мг/л (0,13—0,26 мг N_2O_5 /л и 0,26—0,74 мг NH_3 /л). Результаты анализов 46 образцов дождевой воды и 32 образцов снега показали (по Ф. Шуту, 1910 г.) содержание общего азота 0,65 мг/л для дождевой воды и 0,39 мг/л для снега; соответственно органического азота 0,11 и 0,04 мг/л, азота нитратов и нитритов 0,14

Таблица 31
Среднее содержание ионов
в атмосферных осадках о СССР
(по Е. С. Бурксеру)

Ионы	мг/л
Cl'	5,46
SO_4''	9,17
HCO_3'	18,20
NO_3'	1,70
Na^+	5,12
Ca^{++}	4,82
Mg^{++}	1,74
NH_4^+	0,21

и 0,13 мг/л и аммиачного азота 0,40 и 0,22 мг/л. Как указывалось выше (табл. 31), по Е. С. Бурксеру, среднее содержание NO_3' в атмосферных осадках на территории СССР равно

Таблица 32

Содержание ионов SO_4'' и Cl' в атмосферных осадках в районе Валдая (по П. П. Воронкову)

Место взятия проб снега	Дата взятия	Высота снега, см	Взятый слой снега, см	мг/л		SO_4''/Cl'
				SO_4''	Cl'	
Бассейн лога Усадьевского	27/III	58	0—44	2,0	0,4	5,0
Валдайское озеро	28/III	33	0—12	1,5	0,6	2,5
Бассейн ручья Архирейского	29/III	38	0—12	1,0	0,2	5,0
То же	29/III	38	12—25	2,4	0,3	8,0
Бассейн лога Таежного	30/III	58	0—52	2,7	0,4	6,2
Бассейн лога Приусадебного	31/III	70	0—68	1,3	0,7	1,9

1,70 мг/л. Из этих цифр видно, что атмосферные осадки являются важнейшим источником NO_3' для поверхностных вод.

ГЛАВА VI

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

1. Общая характеристика условий формирования

К подземным относятся воды, заполняющие в капельно-жидком состоянии полости и поры в почвах и породах, слагающих земную кору. Поэтому к особенностям, определяющим химический состав подземных вод, следует прежде всего отнести их тесную связь с разнообразными по составу почвами и породами, с которыми они соприкасаются. В подземных водах, в отличие от других природных вод, этот контакт с породами осуществляется наиболее полно. Формы воды, в зависимости от характера пород и физических условий, могут быть в виде тончайших пленок, не сплошь обволакивающих частицы твердых веществ (гигроскопическая влага), в виде тонких сплошных пленок (пленочная влага), в виде жидкости, заполняющей тончайшие капилляры, образуемые в промежутках между отдельными частицами, и, наконец, при достаточно большом количестве влаги — в капельно-струйчатом состоянии, при котором могут образовываться подземные водоемы значительной мощности в виде водоносных слоев. Исключительное разнообразие почв и пород и длительность взаимодействия их с водой создает возможность перехода в раствор самых различных элементов и их соединений.

Другой особенностью подземных вод является разобщенность отдельных водоносных горизонтов, разделенных слабо фильтрующими или почти водонепроницаемыми слоями. Наличие подобных водонепроницаемых пластов пород обуславливает слабый водообмен, а часто и полное его отсутствие между водоносными горизонтами, лежащими даже непосредственно один под другим на сравнительно небольшом расстоянии. Это обстоятельство способствует созданию разнообразия состава подземных вод.

Третьей особенностью подземных вод является ограниченность соприкосновения их с земной поверхностью и атмосферой; лишь наиболее близкие к поверхности земли слои воды находятся под некоторым ее воздействием. Между тем это обстоятельство имеет очень важное значение для формирования состава подземных вод: с поверхности земли в подземные воды через почву поступают атмосферные осадки, фильтруются речные и озерные воды, проникает атмосферный кислород, создавая зону окислительных процессов. При этом основной характеристикой водообмена с поверхностью является не глубина залегания подземных вод, хотя и это обстоятельство имеет значение, а положение данного водоносного горизонта относительно базиса эрозии, т. е. наинизшего уровня вреза крупных рек, которые дренируют данный гидрогеологический район.

Согласно общепринятой в СССР схеме вертикальной гидрогеодинамической зональности, разработанной Ф. А. Саваренским, Б. Л. Личковым, Н. К. Игнатовичем, Н. И. Толстихиным, Ф. А. Макаренко и другими, подземные воды по глубине их залегания подразделяются на три зоны:

1) зону активного водообмена (верхняя зона), воды которой находятся выше базиса эрозии, дренируются реками и подвержены воздействию фильтрующихся сверху поверхностных вод; эта зона более или менее подвержена и воздействию кислорода;

2) зону затрудненного водообмена (средняя зона), которая является промежуточной и, в зависимости от местных условий, отражает частично свойства верхней и нижней зоны;

3) зону относительно застойных вод (нижняя зона); зона изолирована от воздействия поверхностных вод и смена вод осуществляется здесь лишь в течение геологического времени.

Общая гидрогеологическая и гидрохимическая характеристика этих зон, по Н. К. Игнатовичу, приводится в табл. 33.

Определяемая этими зонами степень гидрогеологической раскрытости данного водоносного горизонта в сильнейшей степени влияет на химический состав его воды. Естественно, что чем больше изолирован данный водоносный горизонт от поверхности, тем слабее в нем водообмен, следовательно, дольше

Схема зональности и условий
(по Н. К.

Геохимические зоны	Геогидродинамические зоны		Генетические типы вод и характер ресурсов подземных вод	Гидрогеохи
	формирование водного режима и подземного стока	геолого-гипсометрическое положение зон		характер процесса
Зона гипергенеза	Зона активного водообмена (подземный сток участвует в активном водообмене с поверхностью)	Активно промывные части структуры. Зона влияния дренажной сети (иногда до глубины 300 м и более)	Воды современного метеорного происхождения находятся в движении. Динамические ресурсы их преобладают над статическими	Активное выщелачивание хлоридов и сульфатов, убывающее от поднятий к депрессии, а также в направлении роста засушливости климата
	Зона затрудненной циркуляции подземных вод (подземный сток затруднен; водообмен замедленный)	Глубокие части проточных артезианских бассейнов: на платформах — до глубины 500—600 м; в складчатых областях при наличии тектонических нарушений — до 1000—2000 м (термальные воды)	Воды медленно обновляемые, замещающие более древние. Преобладают статические запасы над динамическими	Медленное вымывание из пород солевого комплекса (морских, лагунных и других фаций), меняющее профиль воды в разрезе длительного времени
Зона катагенеза	Зона застойного водного режима (подземный сток проявляется лишь в масштабе геологического времени)	Обычно в зоне глубокого залегания осадочного комплекса, но в гидрогеологически изолированных (закрытых) структурах; положение зоны может быть близким к поверхности	Воды древние, погребенные, часто реликтовые, обычно огромных статических запасов	Аккумуляция солей, метаморфизм вод, геохимические и физико-химические процессы (диффузия осмос и пр.)

формирования подземных вод
Игнатовичу)

мические зоны		Примеры	
формирование химического типа воды	Народнохозяйственное значение	подмосковный артезианский бассейн	Северный Кавказ
Формирование преимущественно пресных гидрокарбонатных вод; в засушливых районах и в областях депрессий — также сульфатных и сульфатно-хлоридных	Воды преимущественно пресные, сфера проблем питьевого, хозяйственного и технического водоснабжения	Грунтовые воды четвертичных и мезозойских отложений, а также карбона, в сфере активного водообмена (дренаж в бассейнах рек верхней Волги, Оки, Москвы, Клязьмы). Воды пресные, гидрокарбонатные	Воды мезозойских пород в области высокого гипсометрического их положения. По преимуществу воды пресные и невысокой минерализации
Формирование гидрокарбонатных, сульфатно-хлоридных вод; в складчатых молодых областях также щелочных и термальных, иногда сероводородных вод	Воды преимущественно сульфатно-хлоридные, щелочные, термальные; указания на разрушающиеся нефтяные месторождения. Сфера главным образом проблем бальнеологии и реже минерализованных вод промышленного значения	Воды верхнего девона, находящиеся в условиях слабой циркуляции. Воды, переходные от гидрокарбонатных к сульфатным и сульфатно-хлоридным	Воды мезозойских и нижнетертичных отложений в зоне предгорий. Циркуляция подземных вод затрудненная, но глубокая, в связи с тектоническими нарушениями. По составу воды, переходные от сульфатно-щелочных к хлоридно-щелочным
Формирование высокоминерализованных хлор-натриево-кальциевых вод и рассолов	Промышленные рассолы и другие редкие элементы; нефтяные месторождения	Рассолы среднего девона высокой минерализации и большой степени метаморфизации хлор-натриево-кальциевого типа	Воды третичных и меловых отложений при переходе от складчатой области к платформе. Воды хлор-натриево-кальциевого типа

будет происходить взаимодействие воды с окружающими породами и тем более постоянным будет состав его воды.

Четвертой особенностью формирования химического состава подземных вод является резко меняющиеся с глубиной физические условия: температура и давление. На больших глубинах взаимодействие воды с породами происходит при больших давлениях (сотни и тысячи атмосфер), а часто и при высоких температурах (выше 100°).

Наконец, пятой особенностью подземных вод, имеющей значение для их химического состава, является незначительное развитие биологических процессов при одновременно возрастающем значении микробиологических. Отсутствие света и свободного кислорода делает практически невозможным развитие растительности в подземных водах, и жизнь организмов почти полностью замирает, уже начиная с весьма небольших глубин. В то же время, именно отсутствие света и кислорода часто способствует развитию особых микроорганизмов, жизнедеятельность которых наблюдается даже на весьма значительных глубинах.

Все это определяет основные черты химического состава подземных вод, к которым надо отнести:

1) исключительное качественное разнообразие химического состава подземных вод. Соприкасаясь с самыми разнообразными породами в самых различных физических условиях, подземные воды содержат в тех или иных количествах все встречающиеся в земной коре элементы. Так, известны воды весьма своеобразного состава — с повышенным количеством Fe^{++} , Mn^{++} , NO_3^- , NO_2^- , Ra , H^+ , As . Соотношения между главнейшими ионами в подземных водах могут быть самыми различными и среди них можно встретить воды всех классов, групп и типов;

2) разнообразие величин минерализации подземных вод, среди которых можно встретить воды с минерализацией всех градаций — от пресных до рассолов;

3) отсутствие у большинства глубинных подземных вод ясно выраженного режима химического состава, изменение которого протекают крайне замедленно, обычно в разрезе геологического времени.

Разнообразие химического состава подземных вод и вообще сложность процессов его формирования не позволяют еще сейчас охарактеризовать их в достаточно полном объеме, и здесь можно будет отметить только основные общие черты их химического облика.

В существующих многочисленных классификациях подземные воды подразделяются, в зависимости от положенного в основу принципа, по условиям залегания, водообмену, происхождению, по геологическому возрасту пород, по гидравлическим свойствам и пр. При рассмотрении общих закономерностей формирования химического состава подземных вод

трудно придерживаться какого-либо одного из этих принципов и приходится допускать некоторое отступление, рассматривая воды как в отношении глубины их залегания, так и в отношении особенностей их химического состава, выделяя, таким образом, наряду с зонами по характеру водообмена, минеральные воды и воды специфического состава.

2. Воды верхней зоны

Общей особенностью вод верхней зоны (активного водообмена) является зависимость их состава от поверхностных вод, фильтрующихся сверху через эту зону и дренируемых реками. Степень этого влияния будет различна, в зависимости от близости к поверхности, наличия водоупорной кровли и характера грунтов.

Очевидно, наиболее подвержены воздействию атмосферы почвенные воды и воды верхних горизонтов, т. е. собственно грунтовые воды¹. Верхние горизонты являются наиболее легко проницаемыми для атмосферных осадков и поверхностных вод, что создает сезонность изменения в химическом составе их воды.

Близость к дневной поверхности резко увеличивает величину испарения, создает возможность аэрации водоносного слоя, а также обуславливает влияние на состав воды биологических процессов, протекающих в верхних слоях (минерализация органического вещества, воздействие корневой системы растений).

Особенно важное значение для минерализации грунтовых вод имеет процесс испарения, в свою очередь зависящий от климата и рельефа местности. При глубоком залегании грунтовых вод внутрипородное испарение не оказывает большого влияния на увеличение минерализации воды, но, начиная с некоторой глубины, испарение становится весьма важным фактором, определяющим минерализацию грунтовых вод. Эта глубина в значительной мере определяется возможностью капиллярного поднятия воды к поверхности и для различных районов колеблется в пределах от 2,5 до 3,0 м. Поэтому наиболее близкие к поверхности почвенные растворы, при достаточно сильном испарении, могут иметь очень большую величину минерализации. Испаряясь через поверхность почвы, грунтовые

¹ Понятие, вкладываемое в грунтовые воды, в гидрогеологии не является установившимся. Согласно старому и наиболее распространенному взгляду, грунтовыми водами называются воды, залегающие выше первого водоупорного слоя и не имеющие, следовательно, над собой водоупорной кровли, которая задерживала бы фильтрующиеся осадки.

В последнее время, как уже упоминалось выше, в основу вертикального расчленения подземных вод положено подразделение их по характеру водообмена. Это дает основание многим авторам расширять область грунтовых вод до глубины эрозионного вреза рек.

воды оставляют в ней свои соли, и это обстоятельство является одним из важнейших факторов засоления грунтов и почв в засушливых районах. В табл. 34 приводятся цифры, характеризующие глубины, выше которых наблюдается сильное увеличение минерализации грунтовых вод некоторых засушливых районов СССР, а на рис. 23 — величина минерализации в зависимости от глубины залегания грунтовых вод. Процесс испарения

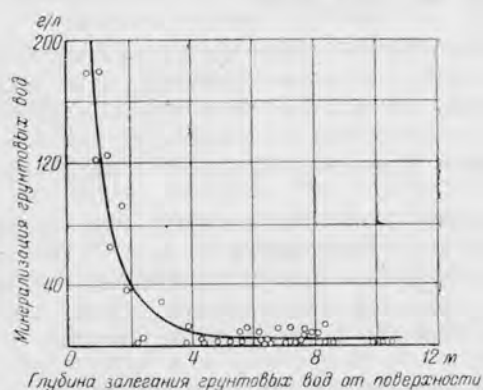


Рис. 23. Зависимость между минерализацией и глубиной залегания грунтовых вод Каспийской низменности (по В. А. Ковда).

грунтовых вод через почву носит сезонный характер, почти прекращаясь под действием атмосферных осадков во влажные периоды года.

Увеличению минерализации грунтовых вод способствует деятельность растений. Корневая система растений, проникающая в засушливых районах на значительную глубину (до 5—7 м), вытягивает влагу и испаряет ее

через свою листву в вегетационный период в количествах, не уступающих тем, которые испаряются непосредственно с почвы. Этой транспирационной деятельностью растений создается повышение минерализации грунтовых растворов. К повышению минерализации воды также

Таблица 34

Зависимость между глубиной залегания грунтовых вод и их минерализацией
(по В. А. Ковда)

Район	Глубина начала повышения минерализации грунтовых вод, м	Глубина начала сильного повышения минерализации грунтовых вод, м	Глубина начала весьма сильного роста минерализации грунтовых вод, м
Кулундинская степь	2,5	2,5	1,3
Каспийская низменность (нижнее Поволжье)	3,0	2,0	1,5
Дельта Аму-Дарьи (Хорезм; Чимбай)	3,8	3,2	2,0
Голодная степь	4,0	3,0	2,0
Долина р. Вахш	4,0	3,5	2,0

ведет выделяемая корневой системой в процессе жизнедеятельности растений угольная кислота, способствующая растворимости карбонатов кальция и магния. При воздействии растений на грунтовые воды одновременно происходит дифференциация ионного состава раствора: растения потребляют только определенные ионы — K^+ , Ca^{++} , HPO_4^{--} , NO_3^- и частично SO_4^{--} , оставляя Cl^- , Mg^{++} и SO_4^{--} . В результате избирательного действия растениями извлекается из глубины на поверхность большое количество ионов, которые после отмирания растений и минерализации их остатков способствуют засолению почвы.

Находясь в зависимости от количества выпадающих атмосферных осадков и температуры воздуха, процесс испарения, а следовательно и минерализация грунтовой воды, является функцией климата. Очевидно, что, при прочих равных условиях, чем суше климат, тем больше минерализация грунтовой воды и, наоборот, при избыточном увлажнении минерализация будет невелика. Эта зависимость вместе с некоторыми другими факторами, характеризующими состав пород и условий залегания, определяет основные условия формирования химического состава грунтовых вод.

На наличие климатической зональности грунтовых вод указывал еще в начале текущего века П. В. Огоцкий, ученик В. В. Докучаева. Позже это положение было развито в трудах К. М. Лисицына, В. С. Ильина, Б. Л. Личкова, О. К. Ланге и других. Химический состав подземных вод затрагивается лишь К. М. Лисицыным, И. В. Гармоновым, отчасти В. С. Ильиным и М. П. Распоповым. Так, по В. С. Ильину, в Европейской части СССР в направлении с севера на юг намечается следующая последовательная смена зон:

1. Зона тундровых грунтовых вод, очень близко залегающих к дневной поверхности. По составу эти воды отличаются большим содержанием органических веществ и почти полным отсутствием минеральных солей.

2. Грунтовые воды севера, отличающиеся от предыдущих несколько большей глубиной залегания (2—6, редко 10 м). Они содержат уже большее количество ионов и меньшее органических соединений; залегают на значительном пространстве северной половины Европейской части СССР.

3. Грунтовые воды зоны неглубоких оврагов, залегающие на большой глубине (до 20—25 м). Они отличаются большей минерализацией и утрачивают примесь органических веществ. В оврагах и речных долинах образуют обильные ключи, питающие реки.

4. Грунтовые воды глубоких оврагов. Глубина их залегания увеличивается, но все же качество их удовлетворительное, жесткость средняя. В оврагах и речных долинах обычны выходы ключей.

5. Грунтовые воды овражно-балочной зоны, залегающие на глубине до 50—60 м. Минерализация их еще более сильная и доходит до степени непригодности для питья.

6. Зона причерноазовоморских балок. Грунтовые воды залегают очень глубоко, иногда глубже 100 м, обычно очень жестки, засолены или солоноваты. Ближе всего подходят к дневной поверхности в балках; водоразделы же лишены сколько-нибудь значительных запасов грунтовых вод.

7. Зона прикаспийских балок. Грунтовые воды залегают местами близко к дневной поверхности, но сильно засолены.

Еще более связывает с климатическими условиями зональность грунтовых вод (всей верхней зоны) и их состава М. П. Распопов, рассматривающий их с точки зрения влияния на сток. Им выделяются в Европейской территории СССР пять поясов ландшафтно-климатического воздействия.

И. В. Гармонов по преобладающему содержанию одного из анионов и одного из катионов над суммой других выделяет четыре зоны грунтовых вод, из которых три подчинены климатической зональности и одна характеризует воды горных областей Кавказа и Крыма (рис. 24).

Первая зона — гидрокарбонатно-кремнеземных грунтовых вод, совпадающая с тундровой зоной, характеризуется минерализацией 100—150 мг/л при наличии значительного количества органических веществ. Вторая зона — гидрокарбонатно-кальциевых вод, охватывает большую часть территории ЕТС и имеет минерализацию в пределах от 100 до 1000 мг/л. Третья зона — сульфатных и хлоридных вод, занимает всю южную территорию ЕТС. Минерализация вод этой зоны весьма разнообразна — от 1 г/кг до нескольких десятков г/кг. Четвертая зона горных областей вследствие хорошей увлажненности характеризуется сравнительно небольшой минерализацией воды с преобладанием гидрокарбонатных ионов и ионов кальция.

Для химического состава грунтовых вод, рассматриваемых выше схем районирования, следует выделить в пределах зон, особенно южных районов, еще микрзоны. Эти микрзоны, подробно рассмотренные К. И. Лисицыным, создаются в результате различной степени промытости грунтов на водоразделах и в нижней области стока. Поэтому нередко в южных районах на водоразделах, благодаря оттоку, встречаются грунтовые воды сравнительно небольшой минерализации гидрокарбонатного класса.

Наряду с зональностью минерализации грунтовых вод встречаются и отклонения (азональные грунтовые воды), создаваемые местными условиями, как, например, при развитии карстовых явлений, болотных массивов или при выходе из глубин на поверхность через трещины напорных вод совершенно иной минерализации.

Таким образом, все грунтовые воды зон с избыточной влажностью являются мало минерализованными. По ионному составу эти воды обычно характеризуются преобладанием ионов HCO_3^- и Ca^{++} . Как пример химического состава грунтовых вод четвер-

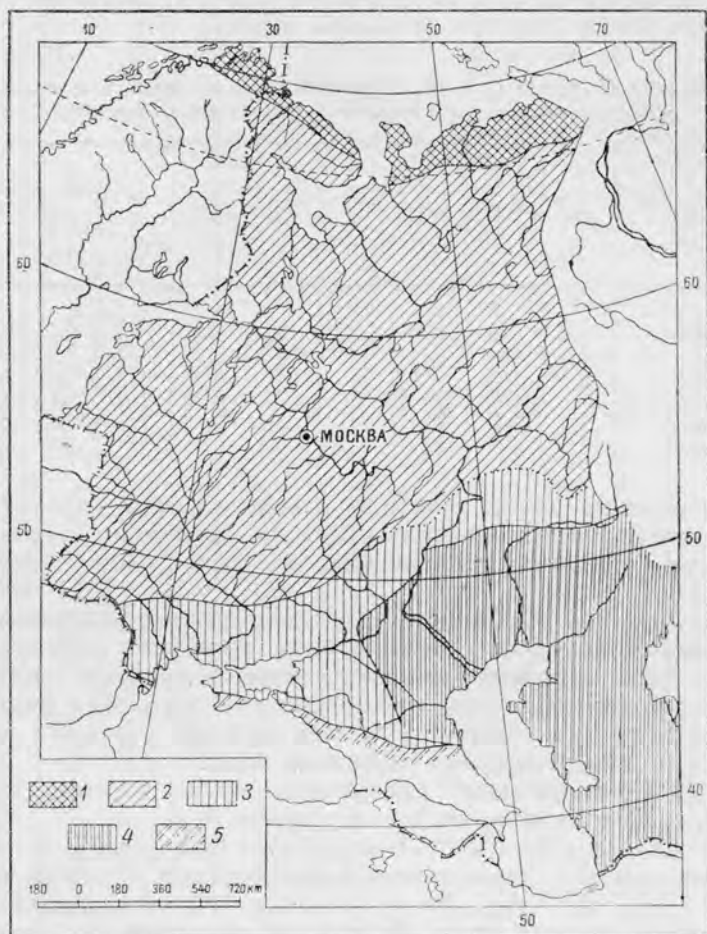


Рис. 24. Карта гидрохимических зон грунтовых вод Европейской части СССР (по И. В. Гармонову).

1 — зона гидрокарбонатно-кремнеземных вод, 2 — зона гидрокарбонатно-кальциевых вод, 3 — зона преобладания сульфатных и хлоридных вод, 4 — подзона континентального засоления, 5 — гидрокарбонатно-кальциевые воды горных областей Крыма и Кавказа.

тичных отложений северо-западной части СССР в табл. 35 приводятся анализы вод некоторых гидрогеологических районов.

Наиболее минерализованными оказываются грунтовые воды в зонах с засушливым климатом. Например, в районах При-

каспийской низменности, Южного Заволжья, степях Западной Сибири и полупустынях Казахстана и Средней Азии грунтовые воды большей частью высоко минерализованы, причем минерализация их нередко достигает весьма больших величин. Наибольшие величины ее в засушливых районах достигают 100—150 г/кг; обычно же они несколько ниже.

Таблица 35

Химический состав (в мг/л) грунтовых вод некоторых колодцев северо-западной части СССР (ледниковые отложения)

Пункт	pH	HCO ₃ '	SO ₄ "	Cl'	NO ₃ '	NO ₂ '	Na' + K'	Ca" + Mg" мг-экв	Окисляе- мость мгО/л
с. Бабково . .	7,2	300	10,6	9,4	3,0	0,04	5,1	5,2	1,9
с. Язьва . . .	6,6	156	23	60	36	0,18	33	2,79	2,9
с. Каушта . .	6,4	105	7,6	25	15	0,02	21	1,35	8,4
с. Милитино .	7,1	504	39	60	3,3	0,04	40	9,1	3,4
с. Ширск . . .	7,2	305	15,1	17	3,8	0,02	12	5,35	2,7
с. Тикопись .	6,2	176	22	19,6	3,6	0,02	33	2,55	21,8

Образование очень большой минерализации в грунтовых водах затрудняется наличием оттока грунтовых растворов, имеющих большой удельный вес, в нижние слои и соседние зоны.

Состав ионов грунтовых вод с повышенной минерализацией создается в результате соотношения процессов аккумуляции ионов в воде и выпадения солей соответственно их растворимости, протекающих под воздействием целого ряда факторов физического, химического и биохимического характера, определяющих минерализацию природной воды.

В. А. Ковда различает следующие четыре основные стадии формирования минерализации грунтовых вод.

1. Стадия силикатно-карбонатных вод с малой минерализацией и характерным преобладанием в составе ионов HCO₃', CO₃", Ca', Mg", Na' и силикатов. При насыщении воды некоторыми из этих ионов происходит выпадение из раствора в осадок соединений карбонатов и силикатов.

2. Стадия сульфатно-карбонатных вод, для которой характерна более повышенная минерализация (3—5 г/л) и выпадение в осадок (при насыщении) карбонатов и сульфатов кальция совместно с соединениями кремния.

3. Стадия хлоридно-сульфатных вод, наступающая в отдельных районах при различных величинах минерализации грунтовых вод. Например, для Кулундинской степи она наступает при минерализации свыше 0,5—1,0 г/л, для Каспийской низменности — при более 5 г/л (табл. 36). Верхний

Сравнительная характеристика минерализации и ионного состава грунтовых вод главных районов засоления на территории СССР (по В. А. Ковда)

Район	Минерализация в г/л при начале				Концентрация при насыщении раствора, мг-% в		Тип засоления
	преобладания Cl' над SO_4''	насыщения SO_4''	преобладания Mg'' над Ca''	насыщения Ca''	SO_4''	Ca''	
Кулундинская степь	при минимальных концентрациях (менее 1 г/л)	120	3—5	40	360	10—15	$\text{Cl}' > \text{SO}_4'' > \text{HCO}_3'$ $\text{Na}' > \text{Mg}'' > \text{Ca}''$
Среднее Поволжье	0,5—1,0	10	12	не насыщается при 65	40	не насыщается при 150	$\text{Cl}' > \text{SO}_4''$ $\text{Na}' > \text{Mg}'' > \text{Ca}''$
Кура-Араксинская низменность	5	20	10	10	60	100	$\text{Cl}' > \text{SO}_4''$ $\text{Na}' > \text{Mg}'' > \text{Ca}''$
Каспийская низменность	5	40	3	60—80	150	100	$\text{Na}' > \text{Mg}'' > \text{Ca}''$ $\text{Cl}' > \text{SO}_4''$
Долина р. Вахш	5	85	50	10	160	100	$\text{Na}' > \text{Mg}'' > \text{Ca}''$ $\text{Cl}' \approx \text{SO}_4''$
Голодная степь	20	40	12	10	250	100	$\text{Na}' > \text{Mg}'' \approx \text{Ca}''$ $\text{Cl}' \approx \text{SO}_4''$
Сухая дельта р. Кашка-Дарья	20—25	—	1—2	30—40	—	60	$\text{Na}' > \text{Mg}'' > \text{Ca}''$ $\text{Cl}' \approx \text{SO}_4''$
Бухарский оазис	60—70	90	1—2	60—70	600	60	$\text{Na}' > \text{Mg}'' > \text{Ca}''$ $\text{Cl}' < \text{SO}_4''$
Ферганская долина	100	100	не насыщается до 100	60	800	220	$\text{Na}' \approx \text{Mg}'' > \text{Ca}''$ $\text{Cl}' < \text{SO}_4''$
Дельта Аму-Дарья	не насыщается при 130	не насыщается при 130	40	не насыщается при 130	более 1000	не насыщается при 230	$\text{Ca}'' > \text{Mg}''$ $\text{Na}' > \text{Mg}'' \approx \text{SO}_4''$ и Ca'' $\text{Na}' > \text{Mg}'' > \text{Ca}''$

предел этой стадии может быть при весьма высоких величинах минерализации, в зависимости от соотношения ионов (при $\text{SO}_4^{''} > \text{Ca}^{''}$). Для этой стадии характерно непрерывное совместное выпадение в осадок соединений кремния, CaCO_3 , CaSO_4 , MgCO_3 и частично Na_2SO_4 .

4. Стадия сульфатно-хлоридных вод, являющаяся наиболее поздней в общем процессе роста минерализации грунтовых вод. Наступает при близком расположении к поверхности (1—1,5 м) вод в бессточных областях, причем минерализация наблюдается не менее 20 г/л. Под солонцами она в большинстве случаев достигает больших величин — до 30—70 г/л, а иногда, особенно в соляных грязях, до 150—200 г/л. Эта стадия характеризуется насыщенностью раствора силикатами, карбонатами $\text{Ca}^{''}$ и $\text{Mg}^{''}$, сульфатами $\text{Ca}^{''}$ и Na^+ , которые выпадают в осадок. При сильно возрастающей минерализации растворов большое значение для этих вод имеют процессы катионного обмена Na^+ на $\text{Ca}^{''}$ и $\text{Mg}^{''}$ в породах, в результате чего в воде часто накапливаются повышенные количества $\text{Ca}^{''}$ и особенно $\text{Mg}^{''}$. Однако, вследствие того что в грунтовых водах не достигаются такие концентрации, при которых начинается выпадение NaCl , в них, даже при большой минерализации, сравнительно редко наблюдается преобладание $\text{Mg}^{''}$ и $\text{Ca}^{''}$ над Na^+ .

Примером различных стадий засоления почвенных вод могут служить данные по Средней Азии (табл. 37), где встречаются воды с различным соотношением ионов и различной величиной минерализации.

Таблица 37

Химический состав (в г/л) почвенных растворов в некоторых районах Средней Азии
(по В. А. Ковда)

Район	Плотный остаток	$\text{CO}_3^{''}$	$\text{HCO}_3^{'}$	$\text{Cl}^{'}$	$\text{SO}_4^{''}$	$\text{Ca}^{''}$	$\text{Mg}^{''}$	K^+	Na^+
Фергана . . .	351,4	нет	0,93	31,95	128,8	6,97	20,31	1,22	85,6
" . . .	80,3	0,09	0,60	2,69	47,3	9,20	3,13	1,15	7,41
" . . .	12,34	0,03	0,3	2,22	4,65	0,88	1,04	0,34	0,57
" . . .	4,68	0,03	0,20	0,13	3,01	0,64	0,33	0,06	0,19
Голодная степь	419,6	нет	0,91	145,8	96,4	0,42	22,8	7,03	93,4
" . . .	170,1	0,1	0,63	63,1	36,5	0,63	5,92	3,79	44,5
" . . .	30,1	0,01	0,26	10,5	7,85	0,93	1,37	0,14	6,93
" . . .	5,15	0,01	0,46	0,13	3,0	0,64	0,32	0,17	0,32

Выделенные четыре стадии формирования минерализации грунтовых вод и их ионного состава меняются по территории в зависимости от изменения условий. Это явление, отмеченное

уже выше, особенно хорошо заметно по зональности грунтовых вод различной минерализации в пределах поймы рек и ирригационных каналов, протекающих в засушливых областях. Фильтрующиеся в грунт маломинерализованные воды рек и каналов, постепенно испаряясь и взаимодействуя с породами, метаморфизируются, создавая ясную зональность в минерализации воды, даже на сравнительно небольших протяжениях (рис. 25). Происходящая метаморфизация ионного состава создает (в стороны от речной артерии) зональное изменение химического состава воды — от сульфатно-карбонатного к хло-

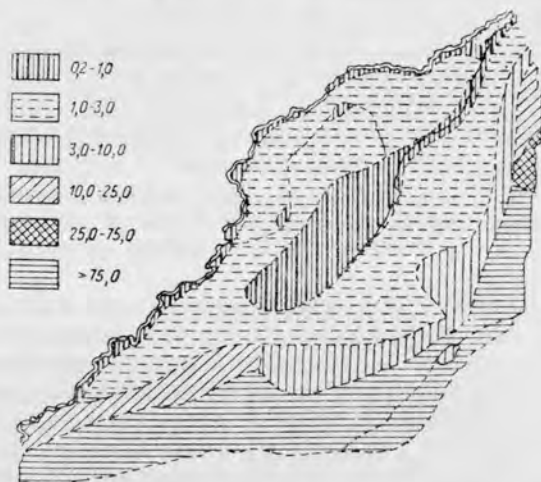


Рис. 25. Схема изменения минерализации грунтовых вод Шахрудской системы (Бухара) по отношению к источникам питания (по Н. Кинесарину).

ридно-сульфатному [и, наконец, к сульфатно-хлоридному. При этом характерно, что наиболее глубоко залегают фильтрующиеся с поверхности пресные воды, а воды последующих стадий минерализации располагаются соответственно ближе к поверхности при наибольшем приближении к ней вод стадии сульфатно-хлоридного засоления.

Постепенная смена величин минерализации с изменением ионного состава грунтовой воды, в последовательности данных стадий минерализации, в большом масштабе прослежена В. Н. Куниным на примере метаморфизации фильтрующихся вод Аму-Дарьи при движении грунтового потока через Каракумы в направлении к Каспийскому морю.

Изменение ионного состава воды при увеличении ее минерализации позволяет для сходных в отношении физико-географических условий районов выявить зависимость между содер-

жением отдельных ионов и минерализацией воды. На рис. 26 и 27 приводятся зависимости между содержанием отдельных

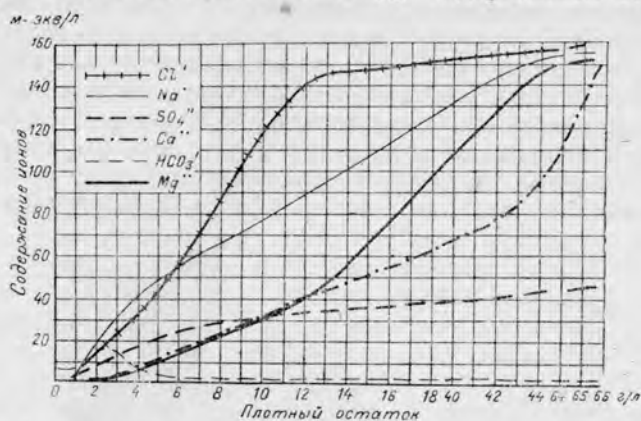


Рис. 26. Зависимость между минерализацией и ионным составом грунтовых вод Северного и Среднего Поволжья (по В. А. Ковда).

ионов и общей величиной минерализации для некоторых районов засоления. Выраженная эмпирическими кривыми зависи-

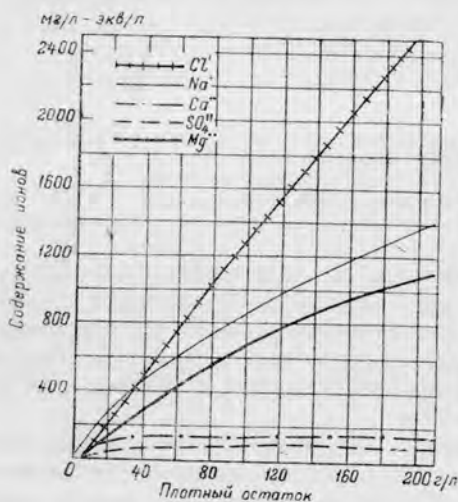


Рис. 27. Зависимость между минерализацией и ионным составом грунтовых вод Каспийской низменности (по В. А. Ковда).

моее иногда в почвах парциальное давление CO_2 до 3%, может создать при температуре 5° содержание растворенного

ность, являющаяся результатом осреднения существующих связей, позволяет в большинстве случаев в первом приближении производить вычисления по известному содержанию одного из ионов общее содержание минеральных веществ.

Из растворенных газов в грунтовых водах присутствуют CO_2 , кислород, азот и сероводород. Интенсивно протекающие в почвах процессы окисления органического вещества создают условия для накопления CO_2 в количествах, значительно превышающих содержание его в поверхностных водах. Например, наблюда-

CO_2 до $0,03 \cdot 2774 = 83 \text{ мг/л}$ (стр. 30). При скоплении CO_2 , как это часто происходит в колодцах, парциальное давление CO_2 может быть еще выше. Наоборот, расходуемый на окисление кислород содержится обычно в малом количестве, постепенно уменьшаясь в более глуболежащих водах. Сероводород часто появляется в грунтовых водах в результате распада белковых органических веществ, а также — биологического разложения сульфатов.

Из всех природных вод почвенные воды наиболее богаты соединениями азота, выделяющимися в процессе минерализации органического вещества, а также приносимыми атмосферными осадками. Большую роль в обогащении грунтовых вод соединениями азота играет деятельность человека, выражающаяся в рассеивании азотистых минеральных и органических веществ, вносимых в качестве удобрений. Часто в грунтовых водах вблизи унавоженных пашен и дворов можно наблюдать высокое содержание NO_3' , измеряемое десятками мг/л . Особенно много NO_3' , NO_2' и NH_4' содержится в воде колодцев, расположенных вблизи населенных пунктов и питающихся грунтовыми водами.

3. Пластовые воды

В пластовых водах, залегающих ниже базиса эрозии, создаются несколько иные условия формирования химического состава воды, определяемого прежде всего степенью гидрогеологической раскрытости данного горизонта. В этом отношении пластовые воды далеко не одинаковы.

Воды средней зоны. Артезианские воды, имеющие напор благодаря мульдообразному (наподобие блюдца) или моноклинальному расположению (одностороннее наклонное расположение водоносных слоев от поверхности вглубь) пластов, выходящих краями на поверхность, имеют прямой контакт с поверхностными водами. При значительном удалении области питания и чрезвычайной медленности движения подземного потока, особенно через малопроницаемые породы, требуется очень продолжительное время (измеряемое иногда десятками лет) для подтока фильтрующихся с поверхности вод к месту их дренажа. Естественно, что при столь тесном взаимодействии с породами в течение продолжительного времени первоначальный состав воды сильно изменяется, а сезонные колебания, наблюдающиеся в нем, значительно, если не полностью, ступшеваются. Таким образом, в напорных артезианских водах химический состав должен меняться, возрастая от области питания в глубь артезианского бассейна, что обычно и наблюдается в действительности.

Минерализация в артезианских водах на разных горизонтах большей частью увеличивается с глубиной. Однако это

не является общим правилом. По Н. И. Толстихину, можно выделить до шести типов изменения минерализации воды артезианских бассейнов с глубиной, а именно: 1) возрастание с глубиной; 2) уменьшение с глубиной; 3) относительно постоянное; 4) возрастание в средней части; 5) уменьшение в средней части; 6) более сложный характер изменения.

При выводе артезианских вод через буровую скважину химический состав воды почти не меняется до выхода на поверхность. Воды же источников, питающихся артезианскими водами, на своем пути к земной поверхности могут смешиваться с водами других горизонтов, и их химический состав при этом может значительно измениться.

Важнейшим фактором, от которого зависит химический состав пластовых вод, является литологический состав пород, с которыми вода соприкасалась при фильтрации. Выше уже была подробно рассмотрена роль этого фактора (стр. 47).

Обычно подземные воды тесно связывают с геологическим прошлым отложений. Это в ряде случаев до некоторой степени характеризует условия залегания подземных вод и литологический состав вмещающих их пород. Так, подземные воды силурийской системы глинта (в известняках) характеризуются минерализацией воды до 300—500 мг/л, преобладающим содержанием HCO_3' и незначительным количеством SO_4'' и Cl' , при соответственно относительно высоком содержании Ca'' и Mg'' и очень небольшом количестве Na' (табл. 38).

Для подземных вод кембрийских отложений северо-запада типична минерализация в пределах 2—5 г/л при доминирующем содержании Cl' и Na' . Воды морских отложений пермской системы большей частью имеют повышенную минерализацию при преобладающем содержании SO_4'' , Ca'' , Cl' и Na' . Воды девонских отложений весьма различны по составу, и, в зависимости от состава пород и условий залегания, можно встретить воды самой различной минерализации.

Принадлежность воды к отложениям какой-либо геологической системы не определяет особенностей ее химического состава, во-первых, потому, что отложения различного возраста нередко сложены сходными породами. Так, важнейшие для формирования химического состава природных вод известняки в тех или иных количествах входят в состав почти всех морских отложений, так же как и широко распространенные мергели. Гипс является существенной составной частью пермских морских отложений (цехштейн), девонских известковых толщ, третичных морских отложений и одновременно некоторых других систем. Во-вторых, вполне вероятно, что на пути своего движения, вследствие подтока других вод, смешивались подземные воды различного происхождения и химического состава, результатом чего явилось переформирование состава воды, его дальнейшая метаморфизация. Поэтому химический состав меж-

Химический состав артезианских вод различных отложений
(в г/л)

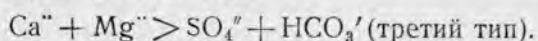
Пункт	Отложения	Сухой остаток	Cl'	SO ₄ "	HCO ₃	Na' + K	Ca"	Mg"	pH
Скважина в п. Мартышкино, Лен. обл., здравница „Кубуч“	Нижнекембрийские	2,910	1,651	0,008	0,165	0,91	0,107	0,055	7,6
Скважина в Ленинграде, завод „Красный Химик“	"	3,696	2,168	0,001	0,173	1,217	0,12	0,062	—
Скважина в с. Домашево, Лен. обл.	Силур	—	0,01	0,048	0,386	0,055	0,105		7,3
Средний состав ключей, с. Пудость	"	0,305	0,002	0,01	—	—	0,067	0,032	—
Скважина в г. Каменец-Польск	"	0,584	0,057	0,091	—	—	0,104	0,053	—
Скважина в г. Луга	Среднедевонские известняки	0,210	0,002	0,002	0,25	0,23	0,054	0,016	7,2
Колодезь в с. Межник, Лен. обл.	Среднедевонские	0,870	0,03	0,015	0,387	0,021	0,132	0,026	7,2
	Верхнедевонские	4,009	0,07	0,125	—	—	0,136		—
	Лебедянские слои	4,01	—	1,69	—	—	0,78	0,088	—
Скважина в г. Рязск	То же	1,264	0,199	0,204	—	—	0,225	0,09	—
Скважина в Москве, гостиница Метрополь	Каменноугольные (Серпуховский водн. гориз.)	0,361	0,05	0,102	—	—	0,04	0,055	—
Скважина в Москве, фаб-ка „Красная Роза“	Среднекаменно-угольные	0,40	0,006	0,013	0,433	0,068	0,045	0,028	—
Скважина в районе г. Чебоксары	Пермские (татарский горизонт)	152	3,25	0,066	95,9	1,51	1,36		—
Скважина в районе Верхне-Чусовых Городков	Пермские нефтеносные слои	34,77	19,33	0,479	12,73	0,96			—
Скважина в районе Одессы (балка Холодная)	Меловые								—

пластовых подземных вод и его происхождение нельзя рассматривать независимо от их геологической истории и динамики вод.

В изменении ионного состава подземных вод наблюдаются те же закономерности, которые свойственны вообще природным водам, т. е. с увеличением минерализации повышается содержание анионов в последовательности: $\text{HCO}_3' \rightarrow \text{SO}_4'' \rightarrow \text{Cl}'$. В катионном составе солоноватых и умеренно соленых вод наблюдается переход от доминирующего содержания Ca'' к Na' при одновременном увеличении, но не преобладающем содержании Mg'' . Эта последовательность изменения ионного состава прежде всего зависит от растворимости солей, которые выпадают с увеличением концентрации раствора при превышении произведения растворимости данных ионов. При значительном увеличении концентрации, в результате взаимодействия ионного состава воды с породами, соотношение ионов может опять измениться. При увеличении минерализации адсорбционное равновесие



сдвигается все более справа налево и воды обогащаются Mg'' и Ca'' за счет Na' . В результате этого в подземных водах со значительными концентрациями, и особенно у находящихся продолжительное время во взаимодействии с породами, постоянно наблюдается соотношение:



В некоторых случаях это соотношение объясняет наличие древних морских вод зоны морских лагунных осадков.

Воды нижней зоны. Пластовые воды нижней зоны наиболее полно изолированы от земной поверхности и большей частью практически совершенно разобщены с ней в данную геологическую эпоху.

Происхождение вод застойной нижней зоны является предметом широких споров в гидрогеологии. Существуют взгляды о происхождении их за счет фильтрации вышележащих вод, осуществляемой в разрезе геологического времени; путем фильтрации морских вод; образованием из остатков древних инфильтрационных или морских вод („погребенные воды“), перекрытых затем напластованиями последующих геологических эпох, выделением из пород и илов под возрастающим давлением.

Для некоторых категорий этих вод допускается отсутствие какой-либо связи с поверхностными водами, а предполагается возможность образования воды конденсацией паров, поднимающихся из метаморфической глубинной зоны при выделе-

нии из магмы (ювенильные воды), или дегидратации некоторых минералов при повышенной температуре.

Существующие взгляды на происхождение подземных вод не исключают друг друга, и, повидимому, роль того или иного источника в каждом конкретном случае может быть различна.

Естественно, что процессы формирования состава подземных вод нижней зоны протекают в очень сложных условиях. Для них характерны громадные давления вышележащих толщ, нередко значительное повышение температуры и многовековое взаимодействие воды с различными породами. При этом весьма часто наблюдается несоответствие ионного состава воды с породами, вмещающими данный водоносный горизонт. Например, в пресноводных отложениях часто встречаются сильно минерализованные воды, а соленосная лагунная толща, залегающая в определенных структурных условиях, благоприятствующих циркуляции воды, может быть выщелочена и содержать до значительных глубин пресные воды. Это объясняется возможной неоднократной сменой структурно-литологической обстановки, происходившей на протяжении многовековой истории данной воды, проникновением и смещением вод разного состава. Поэтому происхождение состава вод нижней зоны, такое как и средней, тесно связано с палеогидрогеологическим прошлым. Геологическая история подземных вод района позволяет установить этапы изменения гидрогеологического режима в прошлом в связи с изменением тектонических условий территории.

Минерализация подземных вод нижней зоны значительно выше средней и особенно верхней зоны и часто достигает 200—250 г/кг, т. е. величин, свойственных рассолам. Как общая тенденция, наблюдается увеличение минерализации воды с глубиной. Это обстоятельство может быть объяснено, во-первых, наименьшей проницаемостью нижних слоев, возникшей как следствие положения базисов эрозии и условий дренирования в предыдущие геологические эпохи, во-вторых, аккумулярованием наиболее высокоминерализованных вод, фильтрующихся на протяжении геологической истории и по пути обогащающих свой ионный состав за счет растворения солей.

К. В. Филатовым высказано предположение о гравитационной дифференциации ионов с глубиной, эта дифференциация основана на различии в ионной плотности главнейших ионов,¹ которая возрастает, например, для анионов в последовательности: HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- (0,77 : 0,91 : 1,45). В результате накапливаются преимущественно наиболее растворимые хлориды, создающие высокую минерализацию.

¹ Ионная плотность — это частное от деления ионного веса на объем, занимаемый данным ионом.

М. Е. Альтовский считает возможным фактором увеличения минерализации воды с глубиной испарения воды, медленно идущее даже на больших глубинах под влиянием повышенных температур.

Для соотношения между ионами в подземных водах нижней зоны весьма характерна принадлежность их к третьему типу, что указывает на метаморфизацию состава этих вод. Возникновение этого соотношения, так же как и для вод средней зоны, объясняется главным образом процессом обмена катионов, который при существующих здесь высоких минерализациях направлен в сторону вытеснения из пород ионами Na^+ ионов Ca^{++} . С количественной стороны этот процесс для пород еще недостаточно изучен, он не может, повидимому, полностью протекать в этом направлении, т. е. так, чтобы образовались воды, ионный состав которых состоял бы почти исключительно из Ca^{++} и Cl^- .

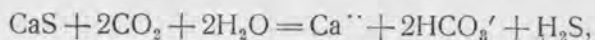
Подобные воды встречаются очень редко и связаны, вероятно, с растворением отложений сильно метаморфизированных древних лагун или соляных озер, образовавшихся после садки NaCl . Такие воды, например, известны для солянокупольных вод (надсолевые воды).

Другой своеобразной чертой ионного состава, нередко наблюдающейся в водах нижней зоны, является очень малое или полное отсутствие ионов SO_4^{--} . Общепринятым в настоящее время объяснением этого явления служит действие сульфатредуцирующих бактерий, разлагающих в процессе своей жизнедеятельности ионы SO_4^{--} с выделением H_2S (стр. 70).

Наличие сульфатредуцирующих бактерий было обнаружено Л. И. Рубенчиком на глубинах до 2000 м, а А. Д. Пельш и в последующем А. М. Бунеевым процесс восстановления сульфатов был воспроизведен в лабораторных условиях в искусственной анаэробной среде (атмосфера водорода).

Для протекания этого процесса необходимо присутствие органического вещества, поэтому подобные воды обычно генетически связаны с нефтеносными месторождениями. В большинстве случаев в этих водах наблюдается присутствие сероводорода. Здесь происходит то же самое, что наблюдается и в глубинных слоях морей при отсутствии водообмена, только процесс десульфатизации воды протекает значительно полнее.

При восстановлении сульфатов, как следствие происходящих химических реакций, наблюдается увеличение HCO_3^-



что при наличии $\text{Cl}^- < \text{Na}^+$ влечет к появлению в этих водах соотношения ионов, свойственного водам первого типа $\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$, или, как иногда их называют, щелочным водам.

Малое содержание ионов Mg^{++} и особенно Ca^{++} в бессульфатных водах связано не только с катионным обменом, но и с выпадением их в осадок в виде карбонатов, так как создавшийся перевес HCO_3^- над Ca^{++} и Mg^{++} создает повышенное рН, а следовательно, переход ионов HCO_3^- в CO_3^{--} , присутствие которых лимитирует содержание ионов Ca^{++} и Mg^{++} .

Наиболее изученными пластовыми водами без водообмена с поверхностными водами являются воды нефтяных месторождений, которым свойственна наиболее закрытая структура, так как с этим связана и возможность существования нефти. В противном случае нефть окислилась бы и не смогла бы сохраняться столь продолжительное время. Для химического состава этих вод характерно отсутствие SO_4^{--} и принадлежность в результате этого к первому или третьему типу вод, часто называемых в гидрогеологической практике соответственно щелочными и хлоркальциевыми водами. Последние имеют по сравнению с первыми значительно большую минерализацию воды, так как адсорбционное равновесие между катионами в воде и породами зависит от минерализации. Переход от первого типа вод к третьему при полном отсутствии SO_4^{--} с ростом минерализации можно заметить в водах нефтеносных месторождений даже в одном и том же районе на разных глубинах (табл. 39).

Таблица 39

Химический состав вод (в мг/экв на 100 мл) нефтеносных пластов
(промысел им. Сталина — Биби-Айбат)
(по В. А. Сулину)

Горизонт	Cl'	CO_3^{--}	SO_4^{--}	Ca^{++}	Mg^{++}	$Na' + K'$	Тип
IV	216,3	0,50	—	21,7	21,5	173,4	III
V	210,7	1,72	—	13,2	28,7	170,5	III
VII	165,3	1,49	—	14,8	6,74	145,3	III
X	152,0	2,04	—	14,3	6,78	133,0	III
XII	152,0	3,13	—	6,08	3,45	145,6	III
XIII	152,3	4,63	—	3,64	3,96	149,3	III
VIII—XIV	135,4	6,90	—	2,14	5,44	134,7	III
XIV	76,1	13,2	—	0,61	0,94	87,8	I
XV	117,6	9,34	—	1,96	2,12	122,9	I
XV	54,1	17,7	—	0,32	0,69	70,9	I

Особенностью вод нижней зоны является также присутствие в повышенных количествах микроэлементов. Выше (стр. 82) указывалось на высокие концентрации ионов Br' и J' , наблюдаемые часто в водах нефтеносных месторождений. По А. П. Виноградову, аккумуляция этих элементов связана с адсорбцией их органоминеральными илами древних морей. Поэтому повышенные количества иода и брома генетически связаны именно с нефтеносными водами.

Для выяснения генезиса подземных вод весьма важным является отношение $\frac{Cl'}{Br'}$; для морских вод оно равно 300. При

концентрировании вод морского происхождения это соотношение сохраняется до начала выпадения NaCl, после чего оно уменьшается. Наоборот, при растворении отложений NaCl отношение $\frac{Cl'}{Br'} > 300$.

Из растворенных газов в глубинных подземных водах присутствуют в наибольших количествах CO₂, прочих газов (N₂, H₂S, He) — значительно меньше. Кроме того, нередко встречается CH₄, особенно в водах, связанных с месторождением нефти, затем встречаются H₂ и He. Скопления CO₂ и CH₄ часто бывают настолько значительными, что воды этих горизонтов, находясь под большим давлением, фонтанируют из скважин.

Состав газов в подземных водах тесно связан с генезисом воды и процессами формирования его химического состава, и это дает основание классифицировать подземные воды по содержанию газов. В. И. Вернадский, например, выделил шесть классов природных вод: 1) кислородные, 2) углекислые, 3) азотные, 4) метановые, 5) сероводородные, 6) водородные. Кислород характерен только для вод, близких к поверхности, и с глубиной быстро исчезает.

4. Минеральные воды

Общие сведения. Под минеральными принято понимать воды, способные, в силу своего особого химического состава и физических свойств, оказывать определенное физиологическое воздействие на человеческий организм или резко отличающиеся по своему химическому составу от прочих вод. Поэтому этот давно сложившийся в практике, но до сих пор точно не установленный термин не следует отождествлять с минерализованными водами, и хотя величина минерализации и является важным критерием в понятии „минеральные воды“, но известны минеральные воды с очень малой минерализацией. Минеральные воды являются одним из первых видов природных вод, химический состав которых подвергся систематическому изучению для выяснения давно замеченных лечебных свойств.

К минеральным водам относятся также и воды, обладающие повышенной температурой (термальные воды) и повышенной радиоактивностью. К ним относятся и воды некоторых озер, причем основным критерием для выделения последних является величина минерализации, в этом случае к минеральным относят озера, имеющие воду с минерализацией свыше 35 г/кг. Этот предел является в значительной мере искусственным и обосновывается величиной солености морских вод.

Для подземных минеральных вод величина минерализации имеет меньшее значение, а основное значение имеет содержа-

ние некоторых характерных компонентов ионного и газового состава, придающих воде бальнеологические свойства. К числу таких компонентов относятся: свободный CO_2 (при содержании более 250 мг/л), сероводород (при общем содержании H_2S и его производных, в том числе HSO_3' и $\text{S}_2\text{O}_3''$ (более 1 мг/л), Li (более 1 мг/л), Sr (более 10 мг/л), $\text{Fe}'' + \text{Fe}'''$ (более 10 мг/л), F' (более 2 мг/л), Br' (более 5 мг/л), J' (более 1 мг/л), HAsO_4'' (более 1 мг/л), BO_2' (более 5 мг/л), Ba'' (более 5 мг/л).

Указанные пределы содержания данных ингредиентов являются весьма условными, так же как и само понятие минеральные воды.

Подземные минеральные воды в большинстве случаев представлены минеральными источниками, самоизливающимися под гидростатическим давлением или напором газов. В настоящее время минеральные воды чаще выводят на поверхность искусственным путем с помощью буровых скважин. По происхождению минеральные источники относятся как к глубинным водам, так и к водам, сформированным в сравнительно неглубоких слоях земли. Повышенная температура воды еще не означает происхождения ее с больших глубин: высокую температуру могут приобрести и фильтрующиеся поверхностные воды, достигая соответствующих глубин. Кроме того, температура воды у восходящих источников будет зависеть от условий ее поднятия на поверхность, т. е. будет ли она быстро подниматься по широким трещинам или же медленно просачиваться отдельными струйками.

По этим же причинам большей частью затруднительно установить пути формирования химического состава воды минеральных источников, так как, какого бы ни была происхождения вода, она, прежде чем выйти на дневную поверхность, должна была пройти сложный путь по трещинам и пустотам в земной коре, взаимодействуя с разнообразными слагающими ее породами. Сравнительно редко наблюдаются случаи, когда химический состав источника может быть целиком отнесен за счет процессов глубинного происхождения; большей частью он или целиком относится к породам осадочного происхождения, или является комбинированным, и воды в процессе своего подземного странствования обогащаются различными компонентами, часто ничего общего не имеющими с их первоначальным составом.

Физические свойства. Минеральные воды могут быть различными как по температуре, так и по величине радиоактивности. По температуре минеральные воды делят на:

- 1) холодные
 - а) весьма холодные (ниже 4°),
 - б) холодные ($4-20^\circ$);
- 2) термальные
 - а) теплые ($20-37^\circ$),
 - б) горячие ($37-42^\circ$),
 - в) очень горячие (более 42°).

Весьма холодные источники встречаются в зоне вечной мерзлоты (Якутия, Забайкалье), термальные же — главным образом в районах, связанных в недалеком прошлом с тектоникой (Кавказ, Алтай, Средняя Азия, Прибайкалье, Камчатка). Некоторые горячие источники имеют весьма высокую температуру, как, например, Паратунские (70°) и Нагатинские (80°) на Камчатке, Горячеводские (81—90°), Акс (77°), Аахен (55°) и другие.

По радиоактивности источники подразделяют на:

- 1) слабо радиоактивные (10—100 эман);
- 2) среднерадиоактивные (100—300 эман);
- 3) сильно радиоактивные (свыше 300 эман);
- 4) очень сильно радиоактивные (свыше 10 000 эман).

К числу источников, имеющих повышенную радиоактивность, относится сравнительно небольшое число источников, хотя радиоактивность свойственна в той или иной мере всем природным водам (стр. 90). Наиболее известные радиоактивные источники приведены в табл. 40.

Таблица 40

Характеристика некоторых источников с величиной радиоактивности больше 10 эман
(по Е. С. Бурксеру)

Местонахождение	Название	Радиоактивность (в эманах)
Германия	Источник Обершлем	20 020
Чехословакия, Иоахим- сталль	Источник у Штепшенского водохранилища	18 491
Германия, Брамбах	Источник Беттин	6 500—7 540
Испания	Вальдеморильо	2 180
Австрия, Газштейн	Рейсзахерштолен	1 121
Германия, Крейцнах	Аренас	476
Германия, Баден-Баден	Буттквельде	459
Франция, Пломбьер	Источник капуцинов	344
Исландия	Различные источники	до 320
Германия, Наугейм	Карлсбрунен	104

Газы. Присутствие газов, главным образом CO_2 , H_2S и в меньшей мере CH_4 , N_2 , He , O_2 , во многих источниках является характерной особенностью их химического состава. Помимо газов, находящихся в растворенном состоянии, в воде минеральных источников одновременно присутствуют газы, находящиеся в спонтанном состоянии, т. е. в виде мельчайших дисперсных взвесей (эмульсия, пузырьки) и в виде небольших струй, непрерывно или временами выделяющихся из воды. Спонтанные газы указывают на насыщенность воды данным газом. По происхождению эти газы являются либо выделяющимися из воды вследствие уменьшения их парциального давления при

приближении к поверхности, и в этом случае они по генезису связаны с ионным составом, либо присоединяющимися в виде самостоятельных газовых струй к воде на пути ее следования.

Воды, содержащие CH_4 (и некоторые другие углеводороды), находящийся почти исключительно в спонтанном состоянии, по химическому составу являются преимущественно сильно минерализованными. К ним в СССР принадлежат многочисленные источники, связанные с третичными породами северных и северо-восточных склонов Кавказского хребта. Углеводороды выделяют также и воды грязевых сопок и угольных месторождений. Воды, содержащие He , очень редки и интересны тем, что по генезису они связаны с продуктами радиоактивного распада.

Кислород присутствует в незначительных количествах только в водах, связанных непосредственно с поверхностью земли. То же самое можно сказать и про N_2 , хотя количество его несколько больше, а проникновение глубже.

Наибольшее значение имеют в минеральных водах CO_2 и сероводород. Содержание CO_2 , встречающегося в воде большинства минеральных источников, часто достигает значительных количеств. Это связано с большой растворимостью CO_2 в воде, а также распространенностью соединений углерода в земной коре. Так, например, в источнике св. Маделена (Уэльс) содержится 4030 мг/л свободного CO_2 , в воде Геильнау — 2880 мг/л. В воде Кисловодского нарзана CO_2 содержится до 2500 мг/л, а в Дарасуне (Восточная Сибирь) недавно обнаружены источники с содержанием CO_2 до 3500 мг/л.

При выходе на поверхность вода источников со столь большим содержанием CO_2 „кипит“ от бурно выделяющегося газа, значительное количество которого находится в спонтанном состоянии. Выделение CO_2 минеральными источниками часто бывает настолько значительным, что его улавливают и сжижают в баллонах. Так, например, пять наиболее богатых CO_2 источников Кавказа выделяют в течение года в общей сложности 2165 т CO_2 , используемого для бальнеологических целей.

Другим важным газом в минеральных источниках является сероводород. Количество его, однако, значительно меньше, чем CO_2 , и содержание H_2S около 50 мг/л считается уже весьма значительным. Объясняется это, повидимому, тем, что в большинстве случаев сероводород не глубинного (связанного с вулканизмом) происхождения, а связан с процессами восстановления SO_4^{2-} ; кроме того, H_2S обладает меньшей химической устойчивостью, чем CO_2 . Значительные количества H_2S встречаются в воде Талдинского источника (общее количество H_2S и его производных равно 340 мг/л), Мацесты (буровая скважина № 4 — 270 мг/л). Недавно в районе Краснокамска при бурении была найдена вода с содержанием до 900 мг H_2S /л.

Следует отметить, что в анализах минеральных вод постоянно приводится не величина H_2S , а сумма H_2S , его производных и продуктов окисления (HS'' , S'' , S_2O_3'' , HSO_3'), совместно определяемых иодометрическим способом.

Карбонатное и сульфидное равновесие. Большое значение газов CO_2 и H_2S в водах минеральных источников заставляет подробно изучать сложную систему карбонатного и карбонатно-сульфидного равновесия. Для этого не всегда можно пользоваться обычными аналитическими приемами, так как они большей частью не позволяют, не нарушая равновесия, существующего в „живой“ минеральной воде, выявлять содержание отдельных компонентов системы. Поэтому для их количественного определения часто прибегают к физико-химическим расчетам.

Расчет углекислотного равновесия в минеральных источниках ведется по приведенным уже выше формулам, устанавливающим зависимость отдельных компонентов системы от общего содержания двуокиси углерода и величины pH, выведенным из приведенных выше уравнений диссоциации (стр. 75, 77). При минерализации воды, превышающей примерно 200 мг/л, следует для расчета пользоваться не концентрациями, а величинами активности (стр. 41). Так, например, концентрация HCO_3' (в грамм-молях) будет определяться выражением

$$[HCO_3'] = \Sigma_{H_2CO_3} \frac{K_1 \cdot aH^+}{f_{HCO_3'} [aH^2 + K_1 \cdot aH^+ / f_{HCO_3'} + K_1 \cdot K_2 / f_{CO_3''}]}$$

Коэффициент активности $f_{HCO_3'}$ вычисляется по ионной крепости раствора (стр. 42), при величине ионной концентрации не более 100 мг-экв. При больших величинах минерализации расчеты будут неточны, так как при расчете коэффициентов необходимо учитывать размеры ионов. Для вод, по соотношению ионов близких к морским водам, можно воспользоваться экспериментально определенными для морской воды величинами коэффициентов активности ионов HCO_3' и CO_3'' , в зависимости от содержания Cl' (стр. 251).

Можно рассчитать содержание всех компонентов другим путем — определив вместо Σ_{CO_2} щелочность ($A = [HCO_3'] + [2CO_3'']$), что технически проще, однако результат в этом случае будет менее точным, так как одновременно с HCO_3' титруются и некоторые другие анионы слабых кислот. Величины HCO_3' вычисляются по формуле:

$$[HCO_3'] = \frac{aH^+ \cdot A}{aH^+ + K_2 \frac{f'}{f''}},$$

а CO_3'' и H_2CO_3 — по вышеприведенным уравнениям (стр. 152, 65).

Расчет сульфидного равновесия можно произвести при известном общем содержании H_2S аналогично карбонатному,

используя константы диссоциации H_2S (стр. 79). Решая уравнения равновесия относительно концентрации каждого из компонентов, получим для сульфидного равновесия выражения:

$$[H_2S] = \Sigma_{H_2S} \frac{(aH')^2}{(aH')^2 + K_1 \cdot aH'/f_{HS'} + K_1 \cdot K_2/f_{S''}},$$

$$[HS'] = \Sigma_{H_2S} \frac{K_1 \cdot aH'}{f_{HS'} [(aH')^2 + K_1 \cdot aH'/f_{HS'} + K_1 \cdot K_2/f_{S''}]},$$

$$[S''] = \Sigma_{H_2S} \frac{K_1 \cdot K_2}{f_{S''} [(aH')^2 + K_1 \cdot aH'/f_{HS'} + K_1 \cdot K_2/f_{S''}]},$$

где K_1 и K_2 — константы диссоциации H_2S ; Σ_{H_2S} — величина содержания всех производных; H_2S может быть определено иодометрически за вычетом HSO_3' и S_2O_3'' . Коэффициенты активности $f_{HS'}$ и $f_{S''}$ могут быть рассчитаны при общей минерализации до 2—3 г/л.

При величинах pH ниже 9 содержанием S'' , следовательно величиной K_2 в большинстве случаев можно пренебречь и пользоваться для расчета уравнением первой ступени диссоциации сероводорода, что значительно упростит приведенные уравнения.

Ионный состав. Ионный состав воды минеральных источников, так же как и других природных вод, может быть подразделен на главные ионы (Cl' , SO_4'' , HCO_3' , $Na'+K'$, Ca'' и Mg'') и второстепенные ионы, находящиеся в значительно меньших количествах. В отличие от прочих природных вод, содержание этих второстепенных ионов в воде источников повышено, и это обстоятельство часто является специфическим для данной воды. В табл. 41 приводится химический состав некоторых известных минеральных источников СССР.

По содержанию и соотношению ионов минеральные воды бывают самого различного состава, тем не менее достаточно большое количество данных позволяет сделать некоторые обобщения в отношении их размещения по территории СССР. Тесная связь, существующая между химическим составом природной воды, с одной стороны, и составом пород и гидро-геологическими условиями, с другой, — определяют региональность изменения химического состава по территории. Хотя тот или иной район обычно характеризуется водой не строго одного определенного типа, а ассоциацией вод, все же для каждой такой ассоциации характерно преобладание вод одного состава над другим. Первой работой, наметившей на основе большого материала по химическому составу минеральных вод основные черты региональной зональности размещения минеральных вод по обширной территории СССР, является составленная А. И. Дзенс-Литовским и Н. И. Толстихиным

Химический состав некоторых

Ионы	Пятигорск, Александровско-Ермолинский источник, Эссенуки	Эссенуки, источник № 4	Кисловодский нарзан	Железноводск, Смирновский источник	Мацеста, источник № 6	Сергеевский источник № 1 (Куйбышевская обл.)	Боржоми, Екатерининский источник	Псекупск, Александровско-Ольгинский источник
Li	0,19	0,64	0,05	0,25	—	—	1,16	—
Na	1 021	2 486	117,1	551,8	3 384	64,3	1 533	—
K	60,3	9,9	13,3	33,8	130,6	3,2	35,7	—
Mg	63,1	55,9	84,6	42,2	179,4	98,8	50,3	0,3
Ca	445,0	149,3	362,2	275,5	533,9	609,3	121,2	11,1
Sr	44,6	1,7	0,8	0,13	—	1,5	5,6	—
Ba	0,002	2,36	0,03	0,014	—	следы	4,6	—
NH ₄	1,14	—	0,79	0,31	—	—	1,98	—
Mn	0,18	0,24	0,065	0,078	—	—	0,05	—
Fe	0,26	6,63	1,28	4,93	—	0,93	2,94	—
F	0,24	следы	0,016	0,035	—	—	0,14	—
Cl	1 056	1 687	128,4	250,6	6 312	30,9	40,2	517
Br	4,89	4,05	0,33	0,74	—	—	0,65	—
I	0,226	1,0	0,011	0,017	—	—	0,35	—
SO ₄	833	—	451,7	748,5	—	1 542	0,92	131
S ₂ O ₃	—	—	—	—	—	1,12	—	—
HS	0,021	—	—	—	—	3,3	—	—
HPO ₄	0,089	—	0,163	0,01	—	—	0,16	—
HAsO ₄	0,022	—	—	0,027	—	—	0,05	—
HBO ₂	4,32	—	0,39	0,58	—	—	33,2	—
SiO ₂	55,9	12,7	10,1	33,1	10,7	—	22,2	37
CO ₂ общ	2 171	5 625	2 772	2 128	—	—	4 094	568
CO ₂ связ	582,2	1 597	387,3	447,6	—	—	1 668	350
CO ₂ своб	1 007	2 432	1 997	1 233	—	—	1 157	—
HCO ₃	1 614	4 427	1 074	1 241	—	504,5	4 072	—
H ₂ S общ	10,8	—	—	—	222	—	—	117
HS ₂ своб	10,2	—	—	—	—	—	3,3	—
Сухой остаток	4 342	6 610	1 711	2 547	1 095	3 620	4 208	2 138
t°	46,2	11,7	12,75	40,1	24	7,9	28,5	51,2
Суточный де- бит (л)	738 000	3 314	2 610 000	42 280	22 150	—	80 000	97 000
Дата	1 910	1 908	1 909	1 910	1 924	1 910	1 910	1 926
Аналитик				Э. Карстенс				П. Н. Палей

Серноводск (Терский район)	Ижевский источник	Липецкий источник, подземная галерея	Буровая скважина Хиловского курорта	Буровая скважина г. Солины	Белокурихинский источник	Рахмановский источник № 1	Абаканский Аршан	Полюстровский источник, Ленинград	Абастумани, Богатырский источник
0,57	—	—	—	—	—	0,08	0,2	—	—
1 110	575	31,0	—	1 762	78,1	25,3	42,6	1,2	1 389
13,1	186	14,9	—	164,9	—	1,4	—	4,0	2,6
37,0	210	24,5	32,3	261,4	0,2	3,0	10,8	2,8	1,4
—	70	107	525	825	4,9	4,0	41,9	7,8	36,0
0,02	—	—	—	—	—	—	—	0,16	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	2,4	—
следы	—	4,2	—	2,4	0,3	—	следы	21,1	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1 142	—	1 054	22,1	4 280	13,3	8,7	22,6	29,8	147,5
2,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
135,5	—	1 815	998	1 000	66,6	9,6	19,7	12,1	146,8
—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,2
—	—	—	—	—	—	1,2	—	—	3,6
—	—	—	—	—	—	—	—	0,4	—
—	—	—	—	—	—	—	—	0,9	—
47,5	12,8	12,8	60,2	—	37,6	58	65,8	3,9	—
870	—	165	—	—	—	—	—	—	—
313	—	—	—	—	—	—	—	—	—
244	—	—	—	—	—	—	15,9	—	—
—	—	—	546	8,8	27,5	66,2	231	51	30
—	—	—	25,6	—	0,21	—	—	—	—
23	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2 914	5 198	0,536	1 990	8 316	229	168	452	—	—
68—72	—	—	6,7	—	—	40,6	37,2	—	48
830 200	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1 911	1 908	1 913	1 927	1 928	—	1 932	1 931	—	—
	Садиков		Шитиков			С. А. Каме- нецкий	Кра- сильщи- ков		В. М. Лев- ченко

схематическая карта природных минеральных вод СССР, изображенная в более общих чертах и в уменьшенном виде на рис. 28. Авторы ее, учитывая особенности ионного и газо-

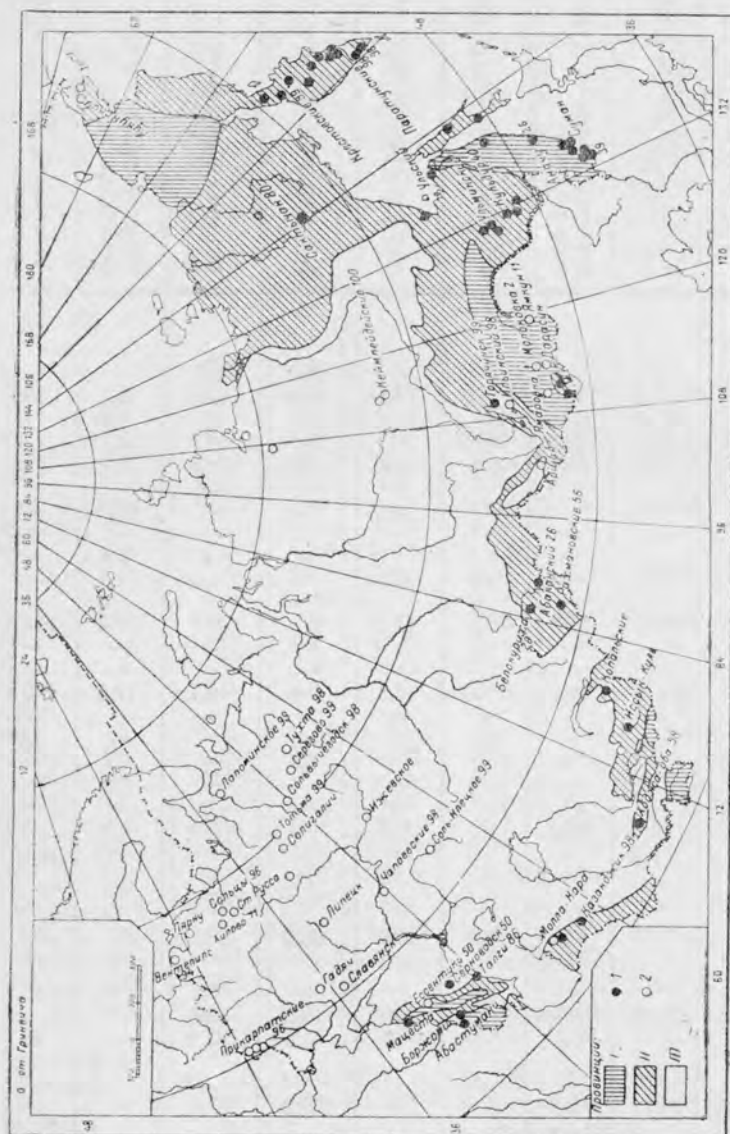


Рис. 28. Схематическая карта регионального размещения минеральных вод на территории СССР (пояснения в тексте).

I — источники с $t^{\circ} > 20^{\circ}$, 2 — источники с $t^{\circ} < 20^{\circ}$.

вого состава, а также физические свойства воды, на основе геологических условий выделили три группы минеральных вод, имеющих региональное распространение по территории СССР:

1) группа гидрокарбонатно-кальциевых и магниевых (реже гидрокарбонатно-натриевых), хлоридных и теплых вод (номера вод по квадрату Н. И. Толстихина 1—5, 11—15, 24, 25), газифицирующих CO_2 ;

2) группа натриевых вод переменного анионного состава (№ 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90; 88; 89), термальных, обычно слабо минерализованных, газифицирующих азотом, который, в известных случаях (мощные молодые осадочные толщи) замещается метаном;

3) группа соленых вод (№ 98, 99, 100), сильно минерализованных, обычно холодных, практически безгазовых или газифицирующих азотом в поверхностных слоях или метаном — в более глубоких.

Территория распространения этих групп (провинция) характеризуется определенными геологическими условиями. Соответственно трем выделенным группам вод по территории СССР намечается три провинции. На рис. 29, где приведена схема классификации природных вод по С. А. Шукареву, отмечены группы вод, относящихся к тем или иным провинциям, а на рис. 30 — номера вод по Н. И. Толстихину, входящие в указанные провинции.

В пределах каждой провинции, выделенной по составу воды и геологическим условиям, существуют еще более дробные деления на области, гидрохимические районы, зоны, поля или гидрохимические фации, не приведенные на рис. 28.

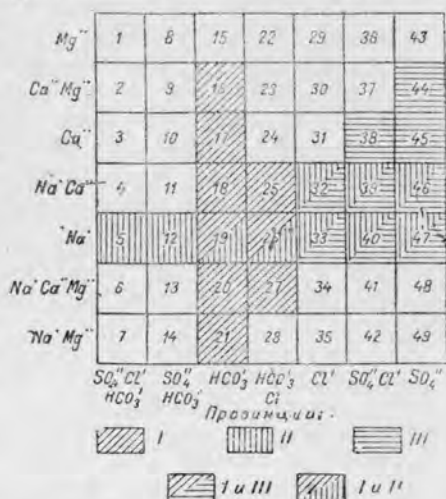


Рис. 29. Классы природных вод (по классификации С. А. Шукарева), наиболее характерные для выделенных провинций минеральных вод.

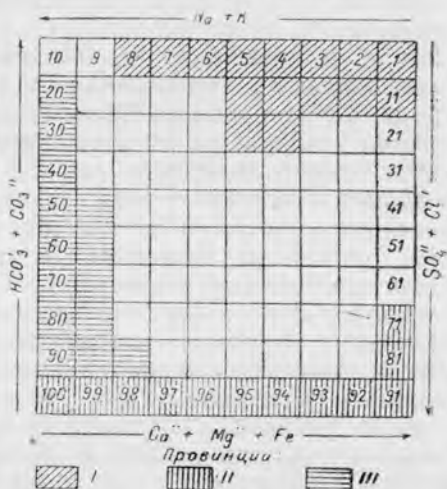


Рис. 30. Главнейшие номера природных вод (по схеме нумерации природных вод Н. И. Толстихина), типичные для выделенных провинций минеральных вод.

Первая провинция распространена исключительно на южных окраинах СССР и на северо-востоке Азиатской ее части. В геологическом отношении она приурочена к альпийской складчатой зоне, с молодой тектоникой и проявлениями угасшего вулканизма, с которым связаны обильные выходы газовых струй. Сложена провинция самыми разнообразными по возрасту и составу породами. Источники имеют температуру, редко превышающую 20–40°, как правило, газифицируют CO_2 вулканического или, в меньшей мере, метаморфического происхождения. К этим водам принадлежат самые радиоактивные источники, а также наиболее известные минеральные источники: Кисловодский нарзан ($\text{SO}_4'' - \text{HCO}_3' - \text{Mg}'' - \text{Ca}''$), Пятигорский нарзан ($\text{HCO}_3' - \text{Cl}' - \text{Ca}'' - \text{Na}'$), Эссентуки ($\text{Cl}' - \text{HCO}_3' - \text{Na}'$), Боржоми ($\text{HCO}_3' - \text{Na}'$).

Вторая провинция охватывает как центральную, так и периферические части альпийской складчатой зоны, редко выходя за ее пределы. Она занимает промежуточное положение между провинциями I—III и связана как с кристаллическими и сильно измененными осадочными породами, так и с малоизмененными. Формирование химического состава этих вод происходит на значительных глубинах (до 2–3 тыс. метров), и поэтому большинство вод относится к термальным. В составе газов преобладает азот совместно с благородными газами. В некоторых районах в воде источников появляется CH_4 и H_2S . Радиоактивность вод этой провинции различна.

Третья провинция характеризуется высокоминерализованными водами с преобладанием Cl' и SO_4'' и имеет на территории СССР наиболее широкое распространение. Она существенно отличается от двух предыдущих провинций тем, что здесь развиты мощные толщи соленосных и гипсоносных осадочных пород, сильно минерализующих воду. Воды этой провинции приурочены к большим и малым гидрогеологическим бассейнам открытого и замкнутого типа. Воды обладают низкими температурами, что указывает на небольшую глубину, с которой они поднимаются, хотя в отдельных случаях в буровых скважинах имеется горячая вода. Для многих минеральных источников характерна их связь с соленосными куполами. Газы источников состоят преимущественно из азота, CH_4 , иногда с примесью H_2S . Химический состав воды очень прост, и хотя доминируют ионы Cl' и Na' , встречаются воды с преобладанием $\text{SO}_4'' - \text{Cl}' - \text{Na}'$; $\text{SO}_4'' - \text{Ca}''$; $\text{SO}_4'' - \text{Na}'$ и изредка $\text{HCO}_3' - \text{Cl}' - \text{Na}'$ и $\text{HCO}_3' - \text{SO}_4'' - \text{Na}' - \text{Ca}''$. Также довольно распространены $\text{HCO}_3' - \text{Ca}''$ и $\text{HCO}_3' - \text{Ca}'' - \text{Mg}''$. Эти воды, в отличие от первой провинции, газифицируют N_2 или CH_4 и не насыщены CO_2 глубинного происхождения.

5. Воды специфического состава

Многие из встречающихся природных вод настолько специфичны по своему химическому составу, что их удобнее рассматривать отдельно от минеральных вод. Подобные воды имеют высокое содержание ионов, обычно встречающихся в природных водах в очень малых количествах, и сравнительно редки и неустойчивы в условиях земной поверхности.

К таким водам надо прежде всего отнести кислые, т. е. содержащие в повышенном количестве H^+ ($pH < 4$). Они образуются в природных условиях преимущественно путем окисления серы и сульфидов до H_2SO_4 . По генезису они могут быть как глубинного происхождения, так и связанными с осадочными породами самых поверхностных слоев. Глубинные воды связаны с вулканической деятельностью, в процессе которой выделяющиеся в составе вулканических выбросов H_2S и сера окисляются до SO_2 и SO_3 . Ф. В. Кларк приводит многочисленные примеры вод, связанных с вулканическими процессами и содержащих значительные количества кислот, как, например:

	мг/л H_2SO_4	HCl
Вода из Йелоустоунского Национального парка	6,0	43,5
Источник в Калифорнии, гейзер, $t = 60^\circ$	2 710	—
Вода из вулканических туфов (Кув-крек, Ута)	305	—
Горячий источник Парамо де Руйс (Колумбия)	3 670	555
Сульфатара у Пациолли (Италия)	412	—
Вода из кратера вулкана Южен (Ява)	7 930	—

Кислые воды вблизи земной поверхности могут получаться при окислении кислородом серы или сульфидов (пирит, медный колчедан, цинковая обманка и др.). Примером подобных вод служат воды Гаудакских серных месторождений, содержащих, по Х. Мамедову, очень большие количества Al и Fe и имеющих поэтому резко кислую реакцию (табл. 42, анализ 10). Другим примером кислой воды, но возникающей при окислении колчедана, является, по В. С. Васильеву, источник Озинского района (у хут. Гремячий; табл. 42, анализ 9), химический состав которого генетически связан с залегающими у поверхности отложениями нижнего мела (глины) с вкраплениями колчедана. Кислые воды, образующиеся подобным образом, вообще характерны для рудных месторождений (табл. 42, анализы 7—10).

В водах, связанных с рудными месторождениями, характерно резкое повышение того или иного катиона, сильно отличающее состав этих вод от других. Так, анализы 7—10 (табл. 42) указывают на содержание исключительно больших для природных вод количеств Fe^{++} , Al^{+++} , Zn^{++} , Mn^{++} , Cu^{++} .

В других анализах (1—6) охарактеризованы воды, содержащие предельно большие количества некоторых анионов, обычно имеющих в химическом составе природных вод лишь подчиненное значение.

Некоторые воды (в мг/л) со специфическим химическим составом (по Ф. Кларку)¹

Ионы	Источник Охо Клиенте, около Таос (Нов. Мексика), 1893 г.	Большой железный источник (Арканзас), 1902 г.	Источник Каскад (восточные Пиреней), 1887 г.	Вода из подземной галереи Вери (Сена и Уаз, Франция), 1888 г.	Источник Баллет у Кронсак (Аверрон, Франция), 1890 г.	Св. колодец Зем-Зем (Мекка), 1886 г.	Источник у месторождения цинка, 1877 г.	Источник Озинского района (Казахстан), 1936 г.	Подземные воды Гаулакского серного месторождения (Туркменская ССР), 1945 г.	Рудничные воды Топола (США)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Cl'	231,4	2,5	11,0	25	63,5	568	3,0	140	91	65
Br'	—	следы	—	—	—	—	—	—	—	—
F'	5,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SO ₄ ^{''}	151,0	7,8	8,25	37,9	325	485	6 170	10120	—	1 019
HCO ₃ ['] (в пересчете на CO ₃ ^{''})	1 096	88,5	29,9	96,5	30	444	0	0	0	0
NO ₃ [']	—	0,46	—	31	420	850	—	—	—	—
PO ₄ ^{'''}	0,2	0,06	—	110	—	—	—	—	—	—
AsO ₄ ^{'''}	следы	—	—	—	—	—	—	—	—	—
B ₂ O ₇ ^{''}	4,2	2,6	—	—	—	—	—	—	—	—
Na ⁺	995,7	4,7	64,0	17,3	41,1	437	49	62,9	1 010	135
K ⁺	31,4	1,6	—	следы	3,9	230	следы	44,5	296	12
Li ⁺	3,4	следы	—	—	следы	—	—	6,34	—	—
NH ₄ ⁺	—	0,06	2,5	—	—	—	—	—	—	—
Ca ⁺⁺	22,8	44,8	—	149	185	300	346	248	503	249
Sr ⁺⁺	1,4	следы	—	—	—	—	—	—	—	—
Mg ⁺⁺	9,5	5,1	следы	5,92	60,2	60,2	25,3	244,5	2 507	10
Mn ⁺⁺	—	—	—	—	7	—	2	8,6	—	75
Fe ⁺⁺	—	0,34	—	—	7	—	476	54,1	—	7,0
Al ⁺⁺⁺	—	0,2	—	—	—	—	142	212	1 035	3,0
Zn ⁺⁺	—	—	—	—	—	—	2 410	—	—	—
SiO ₂	60,2	45,4	95	19,6	30	48	108	542	—	15
Cu ⁺⁺	—	—	—	—	—	—	3,9	—	—	—
Σи	2 614	199	244	490	1 163	3 455	9 754	10 614	19 900	1590

¹ Анализы приводятся по Ф. Кларку, кроме 8, 9 и 10.

ХИМИЯ РЕЧНЫХ ВОД

1. Общая характеристика

Химический состав речной воды определяется особенностями, присущими реке как определенному виду водных объектов. К таким особенностям, обуславливающим основные черты гидрохимического режима рек, следует отнести: 1) соприкосновение воды на водосборной площади рек главным образом с хорошо переметыми породами, залегающими выше базиса эрозии; 2) смену воды в реке, в результате чего она непрерывное время воздействует на грунты и сравнительно мало испаряется; 3) сильную зависимость химического состава от водности реки, т. е. от гидрометеорологических условий и 4) хорошее взаимодействие речной воды с воздухом атмосферы и интенсивное действие на воду солнечной инсоляции.

Все эти условия в отношении химического состава речной воды создают: 1) малую сравнительно с другими водными объектами минерализацию; 2) быструю изменчивость, происходящую под влиянием гидрометеорологических условий; 3) слабое воздействие на ионный и газовый состав биологических процессов и нередко значительное содержание в речной воде органических веществ; 4) постоянное присутствие в воде растворенных газов, содержащихся в атмосфере, и ничтожно малое количество газов, не находящихся в ней.

Вещества, растворенные в речной воде, так же как и у всех природных вод, могут быть подразделены на пять вышеуказанных групп: главнейшие ионы, биогенные вещества, растворенные газы, микроэлементы и органическое вещество. Остановимся на условиях формирования и содержании веществ этих групп, а также на характере их изменений в речной воде.

2. Режим главнейших ионов

По величине минерализации воды, т. е. по общему содержанию ионов, реки можно подразделить на следующие четыре ступени:

- первая — с водой малой минерализации (до 200 мг/л);
- вторая — с водой средней минерализации (200—500 мг/л);
- третья — с водой повышенной минерализации (500—1000 мг/л);
- четвертая — с водой высокой минерализации (свыше 1000 мг/л).

В пределах первой ступени можно еще различать реки с водой очень малой минерализации (до 100 мг/л).

Большинство рек земного шара (табл. 43) имеют малую и среднюю величину минерализации воды, и лишь редко реки обладают водой высокой минерализации.

Химический состав воды некоторых рек земного шара

Река и пункт	мг./л.						‰ экв						
	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻	Cl ⁻	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺ + K ⁺	Сумма минеральных веществ	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻	Cl ⁻	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺ + K ⁺
Амазонка (Сбидос)	18,1	0,8	2,6	5,4	0,5	3,3	30,3	27,9	15,4	6,7	26,0	3,9	20,1
Парана (устье)	33,9	9,8	15,6	7,0	2,7	18,6	90,6	23,4	8,4	18,3	14,5	9,1	26,3
Рио-Негро (Мерседес)	105	16,2	5,9	23,5	2,6	13,5	166,7	38,9	7,5	3,6	26,5	4,7	18,8
Колорадо (Аустин)	108,4	199,0	159,5	105,8	9,5	102,7	684,9	8,5	19,9	21,6	24,7	3,7	21,6
Миссисипи (Новый Орлеан)	118,0	25,6	10,3	34,1	8,8	13,8	210,6	35,5	9,6	5,3	31,0	13,2	5,4
Миссури (устье)	180,3	117,2	13,5	52,6	18,2	38,0	419,8	25,6	21,1	3,3	22,7	13,0	14,4
Св. Лаврентия (Монреаль)	133,7	16,6	3,6	30,6	9,5	7,2	200,2	41,5	6,5	1,8	29,4	15,0	5,7
Рио-Гранде (Лагера)	185,5	38,0	171,3	108,6	24,0	123,5	650,9	11,8	19,3	18,8	21,0	7,7	21,3
Колорадо	186,6	40,1	56,3	49,6	16,5	42,0	391,1	27,9	7,6	14,5	20,7	12,4	14,9
Колумбия (Каскад-локс)	67,9	12,5	2,6	16,5	4,1	9,3	112,9	38,6	9,0	2,9	28,3	11,7	9,5
Юкон (Игл)	91,9	10,5	0,4	21,8	4,6	6,0	135,2	43,6	6,1	0,3	31,5	9,8	8,7
Темза (Барнс)	214,0	39,1	12,2	75,9	4,8	12,3	358,3	37,6	8,6	3,6	40,1	4,2	5,9
Майн	118,6	22,7	7,0	33,9	8,1	5,8	196,1	37,0	9,0	3,0	32,4	12,8	4,8
Рейн (Кельн)	181,4	24,6	8,0	50,3	11,7	5,2	281,2	40,1	6,9	3,0	34,0	13,0	3,0
Эльба (Тешин)	107,9	22,0	8,7	31,0	5,4	13,7	188,7	35,9	9,5	4,9	31,2	9,1	9,4
Дунай (Нааль)	236	15,4	2,6	58,2	13,5	5,3	331,0	45,5	3,8	0,8	34,2	13,4	2,8
Везер (Бекум)	126	77,8	49,2	5,2	8,7	34,2	301	20,4	16,0	13,6	25,5	7,1	17,4
Кларельф (Швеция)	20,0	1,9	0,6	3,0	0,1	3,1	28,7	42,3	5,1	2,0	19,1	1,0	29,5
Махануди (Ю.-В. Индия)	47,3	0,9	1,8	13,6	4,0	5,7	73,3	46,2	1,2	2,8	26,8	13,2	10,0
Серайо (Ява)	63,5	18,0	7,0	14,3	4,2	15,3	122,3	32,6	11,2	6,0	22,2	10,9	17,1
Мераво (Ява)	63,0	18,0	6,0	15,7	3,6	9,4	116,6	33,1	11,8	5,1	24,8	9,52	15,7
Нил (Каир)	84,6	46,7	3,4	15,8	8,8	11,8	119,1	28,4	19,4	1,8	16,2	14,7	19,5

в 16 т.е. в 73%
 содержание минеральных веществ
 в 20 раз меньше, чем в 1 т.е.

Приведенные анализы воды различных рек, однако, не дают достаточно полной характеристики ионного состава воды. Они отражают его только в момент взятия пробы. Между тем химический состав воды рек по сравнению со всеми другими водными объектами (подземными водами, озерами и морями) является в высшей степени изменчивым во времени. Его легкая изменчивость в течение года зависит от смены типов питания реки, а это, при сравнительно малой массе воды в реке, создает значительные перемены в ее химическом составе.

Различают два основных типа питания реки: поверхностное и грунтовое, существенно отличающиеся между собой по составу вносимой в реку воды. В отношении особенностей формирования химического состава речной воды и его режима следует поверхностное питание подразделить, в зависимости от источников питания, на: 1) снеговое, 2) дождевое, 3) горно-снеговое и ледниковое.

Снеговое питание обычно характерно тем, что создает малую минерализацию воды с преобладанием в воде ионов HCO_3^- и Ca^{++} . Это объясняется прежде всего тем, что почва под снежным покровом обычно бывает промерзшей и, следовательно, талые воды не могут обогащаться солями, вымывая только те, которые можно выщелочить из почв, т. е. с самой поверхности земли. Далее снежный покров, аккумулируя осадки в течение зимы, создает при таянии резкое падение минерализации речной воды. Поэтому минерализация воды во время половодья зависит от того, насколько дружно будет стаять снежный покров, от его мощности и от характера погоды перед выпадением снега. Последнее обстоятельство определяет степень промытости почвогрунтов, и если осень была сухой, то в результате испарения и процессов выветривания у поверхности могут накапливаться соли, и, наоборот, при дождливой осени, естественно, почвы будут ими бедны.

Дождевое питание, в том случае если оно достаточно интенсивно для того, чтобы создать поверхностный сток, тоже обуславливает малую минерализацию воды, но обычно более высокую, чем при снеговом питании. При этом виде поверхностного питания, так же как и при снеговом, большое значение имеет характер погоды, предшествовавшей выпадению дождя, т. е. была ли погода достаточно сухой в течение продолжительного времени, в период которого могли накопиться соли на поверхности почвы вследствие испарения, или, наоборот, проходившие дожди хорошо промыли поверхность почвогрунтов.

Горно-снеговое и ледниковое питание также определяет малую минерализацию воды. Оно характерно для высокогорных областей, которым свойственно высокое увлажнение, в результате чего почвогрунты оказываются хорошо промытыми, т. е. обедненными легкорастворимыми солями. Реки,

имеющие ледниковое питание, отличаются большей частью значительным количеством взвешенных веществ, придающих воде большую мутность. Этот вид питания характерен, например, для высокогорных областей Кавказа, Алтая, Средней Азии.

Большое значение имеет почвенный покров, на который выпадают жидкие осадки. Выпадение их на Севере, изобилующим болотисто-торфяными почвами, придает характерные черты и химическому составу стока с подобных почв: крайне малое содержание ионов и очень большое количество органических веществ.

Малую минерализацию придают воде и подзолистые почвы.

Сильнее минерализуют воду черноземы, а особенно сероземы и каштановые почвы районов с недостаточным увлажнением. Но для районов со скудным увлажнением поверхностный сток от дождей — редкое явление.

Особый характер приобретает поверхностный сток, если местность является заболоченной. Воды, стекающие с болот, очень мало минерализованы и содержат большое количество органических веществ гумусового происхождения, вследствие чего вода окрашена в желтый, а иной раз и в коричневый цвет. В составе воды часто отсутствуют или содержатся в небольшом количестве гидрокарбонатные ионы и нередко присутствует значительное количество железа.

В противоположность поверхностному стоку подземные воды, питающие реки, более минерализованы. Менее минерализованы грунтовые воды, значительная часть которых для реки определяется запасами, скапливающимися в аллювиальных отложениях речной долины в период высоких уровней в реке и питающими затем реку при понижении уровня. Минерализация этих вод в значительной мере зависит от условий водного режима реки (частота и продолжительность паводков) и состава пород, слагающих долину. Обычно аллювиальные воды имеют большую минерализацию, чем поверхностный сток, но в засушливых областях нередко наблюдается обратное явление, так как поверхностный сток вымывает из почв довольно много солей, в то время как аллювиальные породы систематически промываются речными водами.

Наиболее минерализованными являются воды глубокого подземного питания. Их химический состав обычно связан с выщелачиванием мало промытых пород, нередко лежащих ниже базиса эрозии. Реки питаются ими при соответствующих гидрогеологических условиях (наличие гидростатического подпора, наклонное расположение к руслу реки водоносных слоев и пр.) в период низких уровней в реке.

В питании реки не всегда участвуют все перечисленные виды питания, обычно только часть из них. Доля того или иного вида водного питания для реки неодинакова в течение года, и это обстоятельство определяет сезонный характер хи-

мического состава речной воды и его непрерывное изменение во времени.

При увеличении поверхностного питания минерализация речной воды будет уменьшаться, и, наоборот, при его уменьшении и увеличении грунтового питания минерализация воды будет возрастать. Поэтому во время паводков, происходящих от выпадения дождя или таяния снега, минерализация воды оказывается минимальной, а в межпаводковые периоды (зима и летняя межень) достигает наибольших величин. Самое сильное падение минерализации воды обычно бывает при таянии снега весной, во время образования в сравнительно короткое время большого количества талых вод за счет накопленных в течение продолжительного зимнего периода осадков. Значительное падение минерализации происходит и при сильных дождях, а также при интенсивном таянии ледников.

Многообразие климатических условий, определяющих различное количество выпадающих осадков, их характер, условия их накопления, а также совокупность прочих физико-географических условий создают различие в водном, а следовательно, и гидрохимическом режиме рек. Поэтому у рек, находящихся в различных физико-географических условиях, гидрохимический режим неодинаков.

Например, преобладание у реки дождевого питания в течение всего года обуславливает сравнительно небольшое содержание ионов, создает частые понижения минерализации в течение теплого времени года или даже в течение всего года и обычно небольшую амплитуду изменений минерализации воды (рис. 31). Наоборот, преобладание у реки снегового питания определяет понижение минерализации ее воды весной или в первую половину года, причем размер понижения может быть весьма различен и будет зависеть главным образом от климата и рельефа (рис. 32). Наличие высокогорного снегового и ледникового питания обычно обуславливает малую минерализацию речной воды и своеобразное для рек этого вида питания наступление минимумов минерализации в летнее время, во время наибольшего таяния снегов на верхних ярусах гор и на ледниках (рис. 33).

Хотя изменения химического состава речной воды находятся в зависимости от характера водного режима реки, полного соответствия между гидрохимическим и водным режимом в ряде случаев ожидать нельзя. Например, часто у рек, имеющих очень сходный водный режим, из-за геологических особенностей наблюдается резкое различие в колебаниях ионного состава, а у рек, находящихся в зоне вечной мерзлоты, наблюдаются очень резкие изменения расхода в течение года (на р. Колыме амплитуда колебаний составляет до 20 000⁰/₀), в то время как изменения состава воды очень невелики. Последнее объясняется тем, что у данных рек отсутствует глубоководное

питание, обычно резко повышающее минерализацию воды, а аллювиальные воды в этих условиях так же мало минерализованы, как и поверхностный сток.

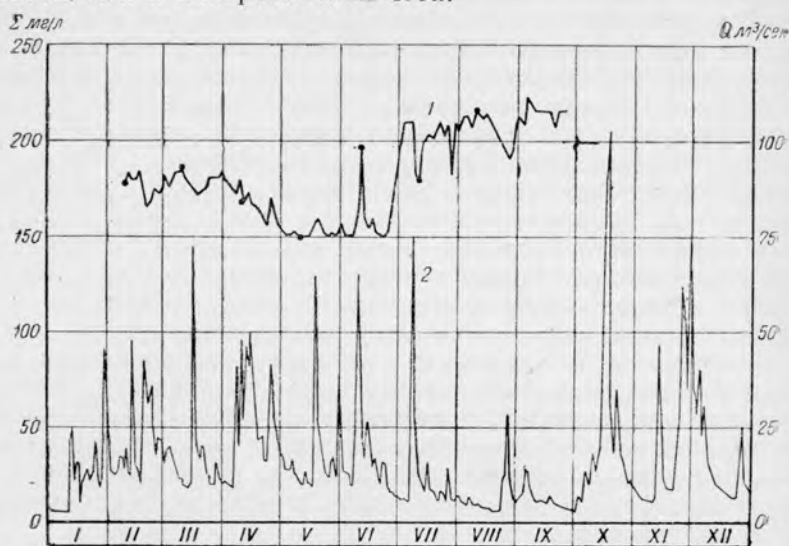


Рис. 31. Изменение минерализации воды (суммы ионов) р. Сочи (ст. Пластунка) в течение 1946 г.

1 — $\Sigma_{и}$, 2 — расход.

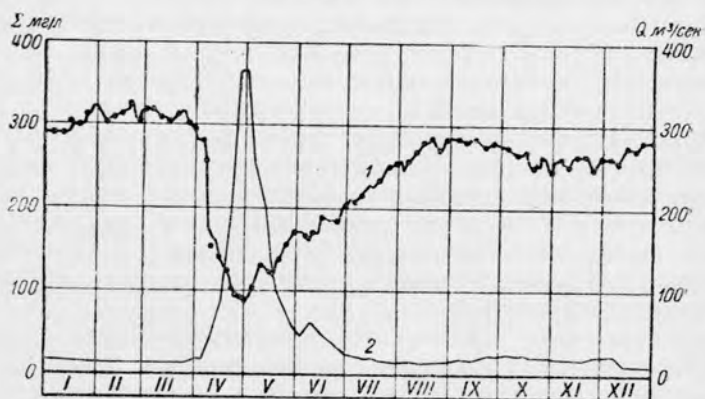


Рис. 32. Изменение минерализации воды ($\Sigma_{и}$) р. Луги (ст. Толмачево) в течение 1946 г.

1 — $\Sigma_{и}$, 2 — расход.

Таким образом, каждая река имеет свой индивидуальный гидрохимический режим, определяемый совокупностью условий, влияющих на формирование химического состава, и характером изменений этих условий в пределах данного речного бассейна.

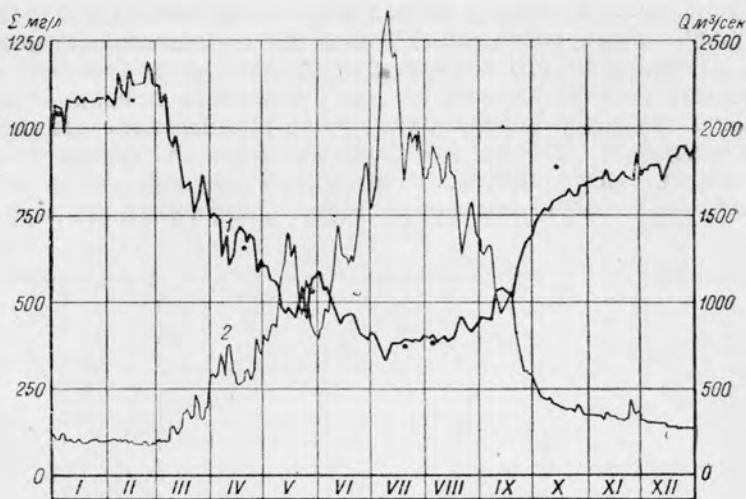


Рис. 33. Изменение минерализации воды (Σ_n) р. Вахш (кишл. Туткаул) в течение 1942 г.
1 — Σ_n , 2 — расход.

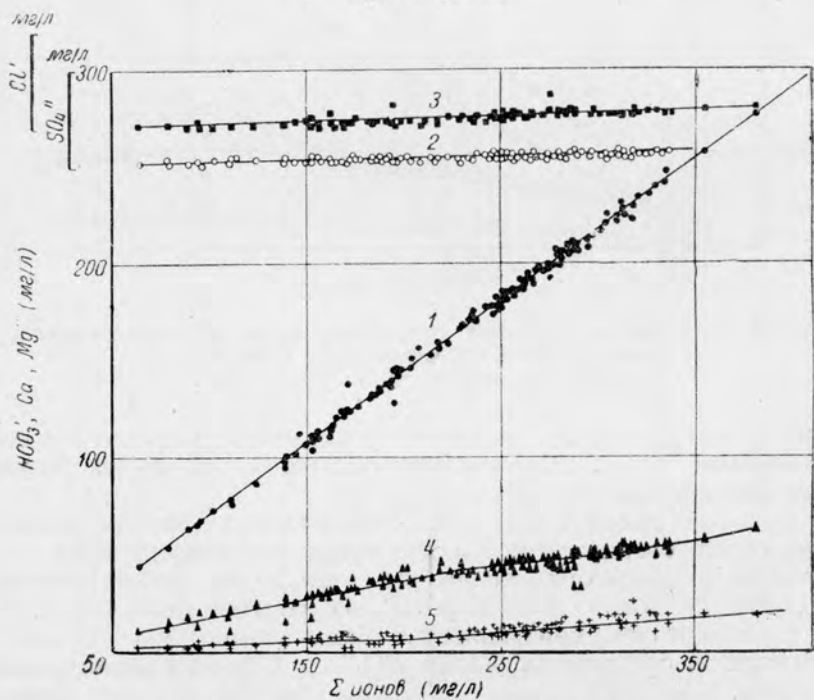


Рис. 34. Зависимость содержания главных ионов от величины суммы ионов для р. Луги (ст. Толмачево) за 1945—1947 гг.
1 — HCO_3' , 2 — SO_4'' , 3 — Cl' , 4 — Ca^{++} , 5 — Mg^{++} .

При годичных изменениях величины минерализации меняется не только общее содержание ионов, но и соотношение между ними. Происходит это потому, что условия формирования химического состава подземных вод иные, чем поверхностных. Почвы и грунты у поверхности лучше промываются атмосферными осадками, поэтому они содержат меньше легкорастворимых солей, чем породы, с которыми соприкасаются более глубоко залегающие подземные воды. Следовательно, переход

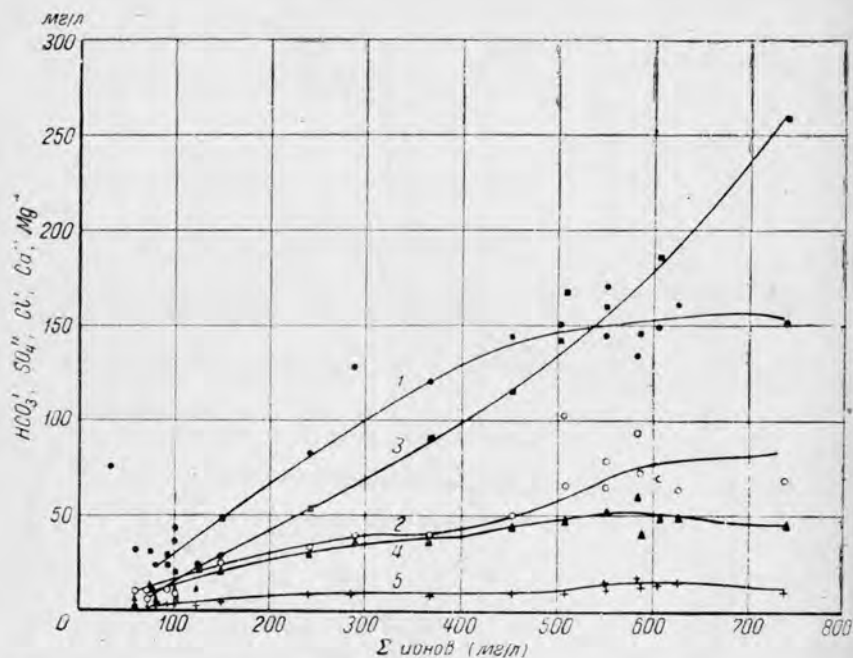


Рис. 35. Зависимость содержания главных ионов от величины суммы ионов для р. Лены (с. Солянка) за 1936—1941 гг.
1 — HCO_3' , 2 — SO_4'' , 3 — Cl' , 4 — Ca'' , 5 — Mg'' .

реки с поверхностного питания на подземное сопряжен с поступлением в нее относительно большего количества ионов легкорастворимых солей (SO_4'' и Cl').

Для вод малой и средней минерализации, формирующих химический состав среди хорошо промытых почвогрунтов, количество растворенных солей невелико и увеличение общего содержания ионов мало изменяет их соотношение (рис. 34), но с увеличением минерализации воды свыше 300—500 мг/л повышение содержания ионов SO_4'' и Cl' идет значительно быстрее, чем HCO_3' .

На рис. 35 и 36 приведено изменение содержания отдельных ионов в воде в зависимости от величины ее общей мине-

рализации, т. е. от суммы ионов. Как видно, при сравнительно малой минерализации воды изменение содержания всех ионов происходит примерно по прямой линии. Это значит, что со-

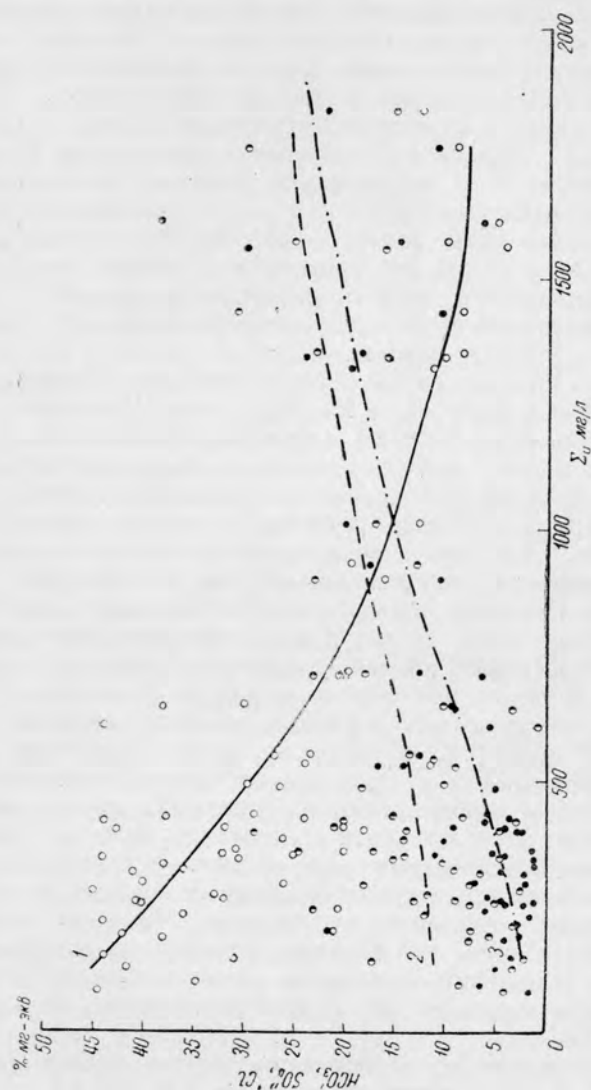


Рис. 36. Изменение относительного содержания HCO_3' (в $\%$ экв) с увеличением минерализации воды крупнейших рек СССР (58 рек).
1 — HCO_3' , 2 — SO_4 , 3 — Cl' .

держание отдельного вида ионов, например HCO_3' , составляет примерно один и тот же процент от общей суммы ионов. Но с увеличением минерализации воды свыше 300—500 мг/л при относительном повышении содержания отдельных ионов, т. е.

с изменением процента их содержания, прямая линия на графике нарушается, — она переходит в кривую. Поэтому соответственно увеличению процента содержания ионов Cl' линия, изображающая их количество в зависимости от общей суммы ионов начинает повышаться и, наоборот, линия, изображающая содержание HCO_3' , идет вниз. Относительное содержание SO_4'' в зависимости от характера ионного состава речной воды может с увеличением минерализации расти или уменьшаться.

Меняется в связи с изменением минерализации и содержание катионов Ca'' , Mg'' и Na' . С переходом реки на питание подземными водами и с увеличением в связи с этим минерализации речной воды содержание Ca'' при не слишком высокой минерализации воды растет, так как кальций поступает в воду не только в результате растворения сравнительно мало растворимых карбонатов, но и от растворения гипсов. Однако в высокоминерализованных водах относительное содержание кальция падает, уступая натрию.

Ионы натрия связаны своим происхождением главным образом с солями NaCl , NaHCO_3 и Na_2SO_4 . Первая соль имеет значение для минерализации воды преимущественно в засушливых районах. Поэтому для рек, имеющих воду с повышенной и высокой минерализацией, характерно повышение содержания ионов Na' в период перехода реки на грунтовое питание, т. е. зимой и летом. Для рек с маломинерализованной водой это повышение процента содержания натрия, так же как и Cl' , менее заметно. Нередко повышение относительного содержания натрия происходит в результате смыва талыми водами весной продуктов выветривания изверженных пород, содержащих NaHCO_3 , а также при обмене ионов Na' в почвах.

Изменение ионов магния в речных водах в зависимости от смены питания выражено менее ясно. Для большинства умеренно минерализованных речных вод процент содержания магния с увеличением минерализации возрастает, почти никогда не превышая при этом процента содержания кальция, однако, для высокоминерализованных вод падает, уступая натрию. Для очень маломинерализованных речных вод часто наблюдается увеличение процента содержания Mg' при сильном падении минерализации, что связано, повидимому, с поступлением в воду вновь образующихся продуктов выветривания, среди которых магниевые соли лучше растворимы, чем кальциевые.

Рассмотренная тесная зависимость минерализации речной воды и ее ионного состава от водного режима может быть представлена и в виде количественных зависимостей. Если в одной и той же реке величина минерализации воды меняется обратно пропорционально величине расхода воды, то естественно попытаться связать количественной зависимостью эти две величины, т. е. определить, какому расходу реки соот-

ветствует та или иная величина минерализации воды. Легче и понятнее это изображается в виде графика, так как, представляя эту связь в виде математической формулы, можно получить весьма сложное выражение. На рис. 37 приводится подобного рода связь между расходом реки (в $\text{м}^3/\text{сек}$) и суммой ионов воды (в мг/л). Такой способ выражения зависимости сходен с принятым в гидрометрии способом выражать зависимость расхода воды от ее уровня в реке. Только в данном случае независимой переменной является расход, а зависящий от него величиной — минерализация воды.

Составленные для ряда рек СССР подобные графики подтверждают, что указанная зависимость между расходом воды и минерализацией существует и может быть установлена для многих, особенно небольших рек. Наиболее ясна она для рек, у которых наблюдается быстрое падение минерализации в весенний период. Для этих рек связь выражена кривой, постепенно приближающейся своими концами к осям графика (гиперболическая кривая; рис. 37). Возникновение этой формы кривой станет понятным, если графически изобразить концентрацию раствора соли в зависимости от разбавления, в результате чего получится кривая именно гиперболического типа. Поэтому для рек, у которых весной происходит разбавление зимних вод сравнительно мало минерализованными тальми водами, вид кривой носит такой же характер. Кривая принимает более сложную форму, если в реке наблюдается несколько паводков.

При втором паводке минерализация воды при одном и том же расходе будет ниже, так как при первом понижении уровня поступающие в реку грунтовые воды имеют более высокую минерализацию, чем при последующем подъеме уровня, когда они уже разбавлены фильтрующимися через почву тальми водами. Кроме того, при первом паводке происходит смыв в реку солей, образующихся при испарении грунтовых вод, и продуктов выветривания пород, накопившихся вблизи от поверхности в период, предшествующий паводку. Поэтому гиперболический вид кривой в этих

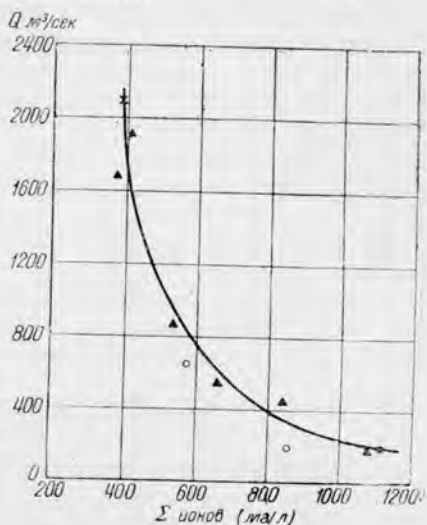


Рис. 37. Кривая зависимости между суммой ионов и расходом воды для р. Вахш (кишл. Туткаул) за 1938—1939 гг. и за 1941—1943 гг.

случаях нарушается и зависимость принимает более сложную формулу.

То же самое можно отметить и в осенний период, когда условия выщелачивания солей несколько иные, чем весной.

Еще более сложную форму имеют кривые для рек с комбинированным водным режимом, который наблюдается у многих южных и горных рек. Установление связи для них является пока еще весьма затруднительным.

Как видно, установить связь между расходом воды и ее минерализацией значительно труднее, чем между уровнем воды и ее расходом. Зависимость здесь несравненно более сложная. Наиболее просто установить зависимость между химическим составом воды и расходом для малых рек, водосбор которых находится в более или менее однородных условиях. Значительно труднее это сделать для крупных рек, у которых отдельные части бассейна неоднородны по условиям формирования ионного состава воды. Из-за этого часто, при одних и тех же расходах, могут наблюдаться различные величины минерализации воды в зависимости от доли участия в данный момент в стоке той или иной части бассейна.

Дальнейшее изучение гидрохимического режима рек, которое еще только начато, позволит более полно установить характер и вид этих зависимостей.

3. Режим биогенных веществ

Гидрохимический режим в части биогенных элементов для рек изучен гораздо меньше, чем режим главных ионов. Объясняется это тем, что определение этих элементов необходимо производить очень быстро после взятия пробы воды из реки, что часто представляет технические затруднения.

Содержание в воде нитратных ионов невелико — для загрязненных рек $0,1-0,5 \text{ мг NO}_3'/\text{л}$. Для рек основным источником NO_3' являются, повидимому, атмосферные осадки (стр. 126). В малых реках, в которые стекают воды с пашен, а также попадают и сточные воды населенных мест, содержание NO_3' может достигать $5-10 \text{ мг NO}_3'/\text{л}$.

Режим NO_3' в речной воде характеризуется минимальным содержанием в летний период, во время которого ионы NO_3' потребляются водными растениями (рис. 38). Нередко потребление NO_3' столь интенсивно, что содержание его падает до аналитического нуля. Осенью содержание NO_3' с уменьшением его потребления увеличивается и зимой достигает максимума, когда при минимальном его потреблении происходит распад органического вещества и переход азота из органического состояния в минеральное. Весной с повышением температуры воды и увеличением освещения вновь начинает усиливаться процесс ассимиляции растениями и соответствен-

но потребление NO_3' , что сказывается резким падением его содержания. Таким образом, содержание NO_3' , первоначально довольно высокое в атмосферных осадках, под влиянием растительности падает в почвенных водах и затем в реках.

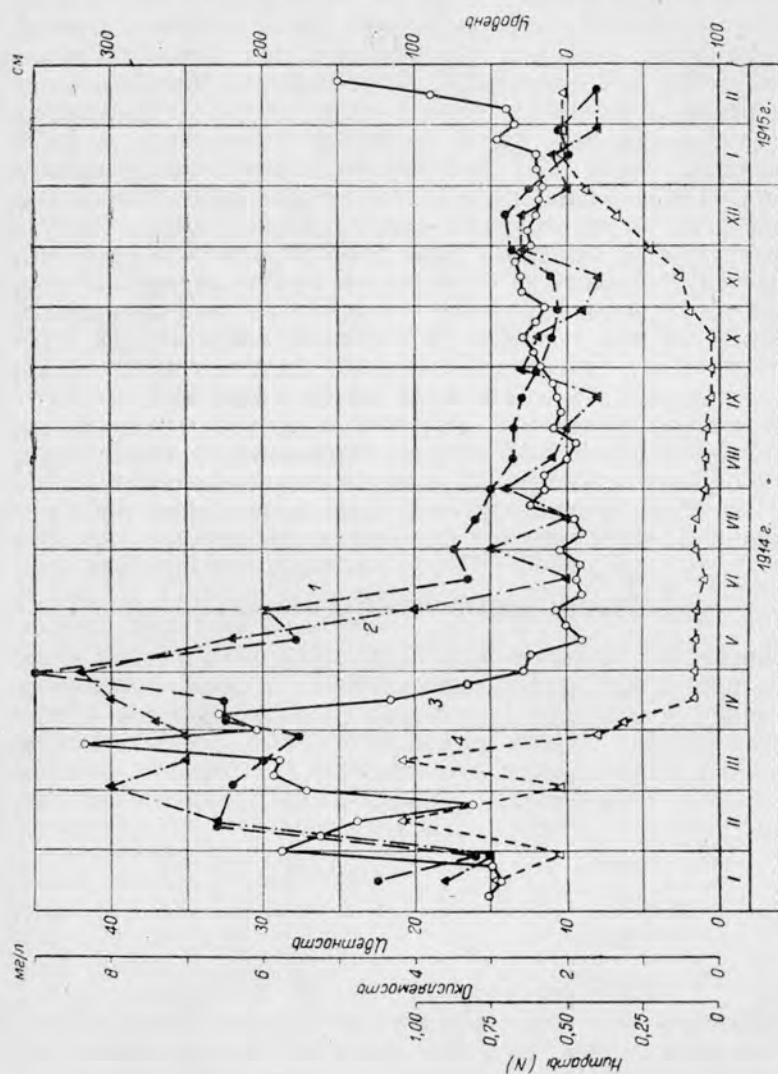


Рис. 38. Внутритогодовые изменения в содержании нитратов, величины окисляемости и цветности воды р. Москвы (Рублево) (по материалам С. В. Бруевича).
1 — окисляемость, 2 — цветность, 3 — уровень (г/л Павшино), 4 — нитраты.

Содержание нитритных ионов в речной воде значительно меньше, чем нитратных (до $0,01 \text{ мг NO}_2'/\text{л}$), и только в загрязненных реках оно может повыситься до $0,05 \text{ мг/л}$ и редко выше.

Количество NH_4^+ обычно не превышает $0,1 \text{ мг NH}_4^+/\text{л}$, а в загрязненных водах может увеличиваться до $1 \text{ мг NH}_4^+/\text{л}$. Режим NO_3^- и NH_4^+ в общих чертах сходен с NO_3^- .

Содержание неорганических соединений фосфора в речной воде обычно не превышает $0,05\text{--}0,1 \text{ мг P}/\text{л}$. Режим соединений неорганического фосфора, так же как и соединений азота, характеризуется падением содержания в течение весны, с минимумом летом и последующим повышением к зиме.

Содержание железа в речной воде более разнообразно: в северных реках оно часто достигает нескольких $\text{мг Fe}/\text{л}$, но в южных реках его количество обычно не превышает $1 \text{ мг Fe}/\text{л}$. Наибольшие количества железа наблюдаются при переходе реки на грунтовое питание зимой и при установлении ледяного покрова. Однако в ряде рек, имеющих сток с болот, наблюдается повышенное содержание железа весной. Летом, несмотря на грунтовое питание, содержание железа меньше, чем зимой, так как хорошая перемешиваемость воды и аэрация способствуют окислению закисного железа в окисное, что влечет выпадение его из раствора в виде гидроксидов.

Содержание соединений кремния в речной воде обычно находится в пределах $2\text{--}6 \text{ мг Si}/\text{л}$. Несколько большие количества его часто наблюдаются в маломинерализованных водах. Режим кремния характеризуется некоторым повышением его содержания в зимний период при грунтовом питании.

4. Режим органического вещества

Органическое вещество в речных водах, так же как и вообще в природных водах, присутствует в виде смываемых с почв и болот веществ гумусового происхождения и в виде продуктов распада других различных органических веществ.

Величина окисляемости в речных водах весьма разнообразна. Можно подразделять речные воды примерно по следующим градациям величин окисляемости:

Очень малая	до	$2 \text{ мг O}_2/\text{л}$
Малая		$2\text{--}5$ "
Средняя		$5\text{--}10$ "
Повышенная		$10\text{--}20$ "
Высокая		$20\text{--}30$ "
Очень высокая		свыше 30

Наибольшие величины окисляемости в речных водах возникают от присутствия органических веществ гумусового происхождения. Поэтому реки севера, богатые гумусовыми веществами, имеют обычно и наибольшую величину окисляемости. Для режима окисляемости в речных водах наиболее типична минимальная ее величина в зимнее время, когда в воде находится минимальное количество органических веществ, если только река не подвергается в подледный период интенсив-

ному загрязнению сточными водами. В дальнейшем повышение окисляемости происходит при половодьях и паводках, в результате которых в реку смывается с почв и болот значительное количество органических веществ (рис. 39).

О содержании в реках органического вещества, образовавшегося из растительного гумуса, можно, кроме окисляемости, судить и по окрашенности воды, причем количественной характеристикой в этом случае является величина так называемой цветности воды¹.

Величина цветности речной воды, по исследованиям П. П. Воронкова и О. К. Соколовой, изменяется для территории СССР в определенной закономерности. Наибольшая цветность речной воды наблюдается у рек, расположенных в таежной зоне, водосборы которых изобилуют торфяными болотами и заболоченными лесами. Величина ее в этой зоне весьма различна — от нескольких десятков до нескольких сотен градусов цветности. В лесостепной зоне цветность речной воды значительно ниже (12—40°), несколько повышаясь лишь в весенний период. Еще ниже цветность воды в степной зоне (6—26°), хотя и здесь в период интенсивного смыва с поверхности она повышается до 45—55°. Наименьшая цветность вод наблюдается в засушливых степных районах. Причиной различной цветности воды в географических зонах является неодинаковый биохимический характер протекающих процессов трансформа-

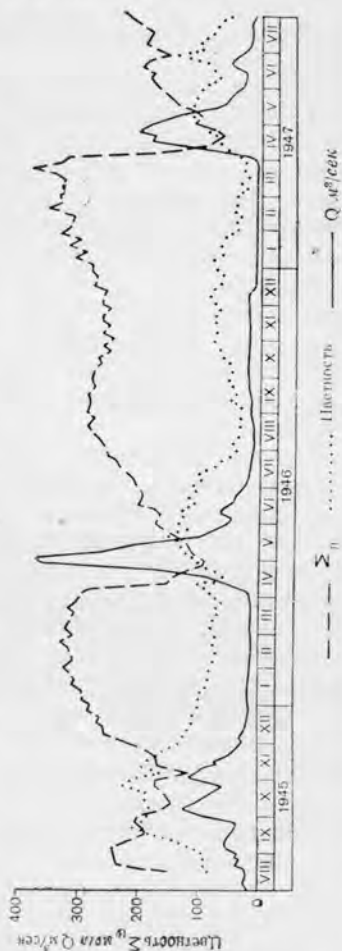


Рис. 39. Изменение цветности воды (в градусах) и суммы ионов (в мг/л) в зависимости от расхода воды ($\text{м}^3/\text{сек}$) р. Луга у ст. Толмачево (по П. П. Воронкову и О. К. Соколову).

¹ Цветность воды выражается в градусах и определяется путем сравнения в стеклянных цилиндрах цвета воды с цветом стандартной шкалы, приготовленной из растворов хлорплатината калия и хлористого кобальта. Так, 4—6° цветности соответствуют величине окисляемости около 1 мг О/л.

ции остатков органического вещества, причем в южных районах распад органического вещества протекает значительно полнее и окрашенные гумусовые кислоты, вступая в обменные реакции с породами, фиксируются почвами.

5. Режим растворенных газов и ионов водорода

Содержание растворенных газов в воде, как указывалось выше, зависит от температуры воды и давления, поэтому максимальные количества газов ограничены в речной воде определенными пределами, зависящими от их растворимости соответственно физическим условиям. Обычно наибольшие количества растворенного кислорода в реке не превышают 15 мг/л. Максимальное содержание CO_2 большей частью не превосходит 20—30 мг/л.

Режим растворенных газов в реке обусловлен изменением в течение года: 1) температуры воды, 2) интенсивности происходящего в воде процесса фотосинтеза, 3) питания реки, 4) парциального давления данного газа при образовании ледяного покрова.

Зависимость количества растворенного кислорода от температуры воды определяет основную тенденцию его изменения в течение года — увеличение при низких температурах зимой и понижение при высоких температурах летом. Но одновременно в реке происходят и другие явления, вызывающие изменение содержания кислорода в обратном направлении. К ним относятся: процесс фотосинтеза, в результате которого повышение кислорода происходит преимущественно в теплое время года, смена питания реки, вследствие чего зимой в реку поступают главным образом подземные воды, бедные кислородом, и, наконец, образование зимой ледяного покрова, изолирующего речную воду от атмосферы.

В реках, при слабом развитии биологических процессов и при наличии кислорода в питающих их грунтовых водах, содержание кислорода в основном следует его растворимости при данной температуре, т. е. колеблется примерно в пределах 6—8 мг/л летом и 8—12 мг/л зимой. Однако насыщенность воды кислородом при данной температуре в результате биологических процессов и наличия грунтового питания может падать зимой до 30—50%, вновь повышаясь летом до 90—100%. Примером для рек с подобным режимом может служить изменение содержания растворенного кислорода в р. Волге (рис. 40). Б. А. Скопинцевым установлены следующие многолетние колебания содержания O_2 в период, предшествующий половодью:

Верхняя Волга	8,8—2,6 мг/л (60—18%)
Средняя Волга	5,9—2,3 мг/л (40—16%)
Нижняя Волга	7,8—7,6 мг/л (53—41%)

В случае интенсивного развития в реке биологических процессов (наличие богатой водной растительности, животного мира, поступление в реку органических веществ со сточными водами и пр.), а также при питании реки обескислороженными грунтовыми водами содержание кислорода в реке может сильно понизиться, особенно зимой, когда ледяной покров препятствует поступлению кислорода из атмосферы. В таких реках содержание кислорода летом составляет 70—90% насыщения, а подо льдом падает до 20—30% и иногда еще ниже. Как пример можно привести притоки р. Оби (ниже устья р. Кеть),

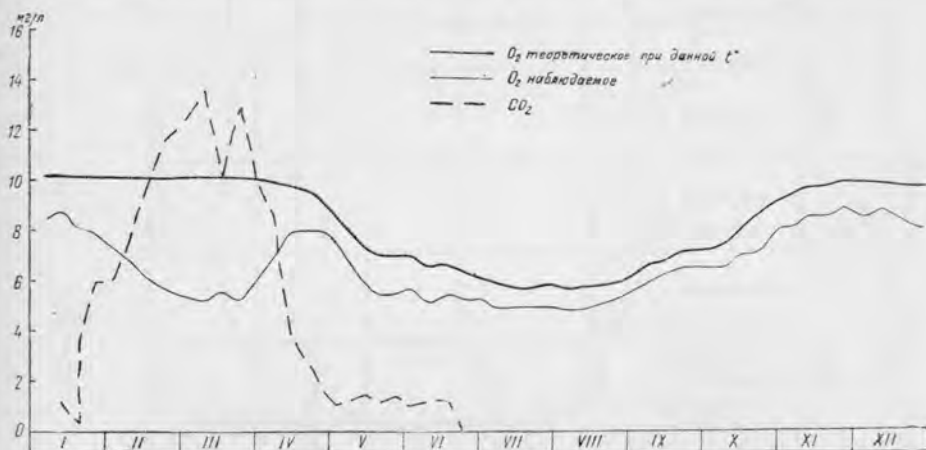


Рис. 40. Сезонные изменения в содержании растворенных O_2 и CO_2 в воде р. Волги у г. Саратова в 1925 г. (по Радищеву).

содержание кислорода в воде которых падает зимой почти до нуля. Происходит это потому, что реки питаются водой с сильно заболоченных водосборов, лишенной кислорода из-за потребления его на окисление большого количества растительных остатков. В результате резкого падения кислорода (до 10% и ниже) происходит замор рыб. Это явление систематически наблюдается в рр. Оби (рис. 41), Мологе и некоторых других.

Режим двуокси углерода (CO_2) противоположен режиму кислорода. Зимой из-за происходящих в водоеме окислительных процессов, а также вследствие питания реки грунтовыми водами, в которых CO_2 повышено, в воде подо льдом скапливается CO_2 . С исчезновением ледяного покрова содержание CO_2 быстро падает, так как его избыток выделяется в атмосферу. Поэтому содержание CO_2 в реке летом составляет обычно 1—5 мг/л, а при сильном развитии водной растительности понижается до нескольких десятых долей мг/л или

практически исчезает (см. рис. 40). Равновесное с атмосферой содержание CO_2 составляет около 0,6 мг/л.

При меньшем содержании CO_2 в воде происходит поглощение его из атмосферы.

Величина концентрации ионов водорода колеблется для речных вод обычно в пределах 6,0—9,0, причем воды с более низким рН характерны для северных рек, а с более высоким — для южных.

Концентрация ионов водорода в воде, как указывалось выше, зависит главным образом от содержания CO_2 , поэтому

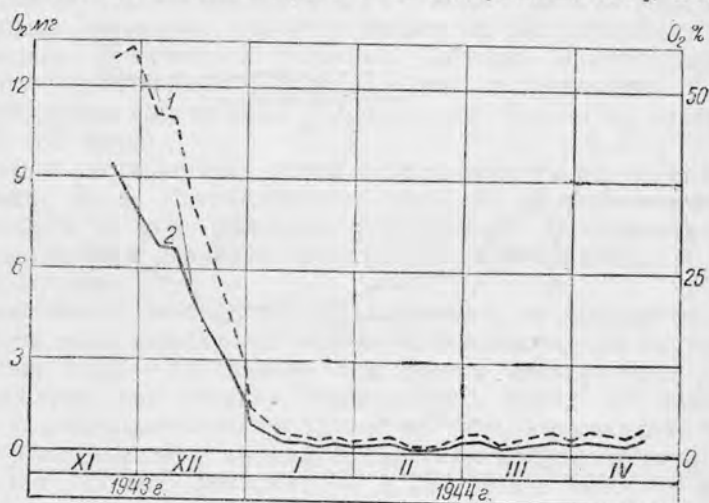


Рис. 41. Изменение содержания растворенного O_2 в воде р. Оби (ст. Белогорск) в течение зимы 1943/44 г.
1 — $\%$ насыщения, 2 — мг/л.

режим ионов водорода в общем сходен с режимом CO_2 . Зимой величины рН для речных вод наименьшие, летом — наибольшие. Зимой рН большинства речных вод составляет 6,8—7,6, летом — 7,6—8,8. Реки с болотным питанием имеют повышенную концентрацию ионов H^+ ; у них рН часто ниже 6,0. Южные реки летом имеют рН около 9,0.

6. Неоднородность химического состава воды в реках

Химический состав воды в реке далеко неоднороден на всем ее протяжении, а также нередко и по ее ширине. Непосредственными причинами этой неоднородности являются: впадение притоков, изменение характера питания реки и процессы, совершающиеся в самом русле.

Неоднородность состава воды особенно заметна у рек, имеющих большую длину и протекающих по районам, различаю-

щимся между собой условиями формирования химического состава воды. Рассмотрим неоднородность состава речной воды и его изменение на примере р. Волги, прорезающей на своем пути толщи отложений с самыми разнообразными породами и последовательно пересекающей зоны с различными климати-

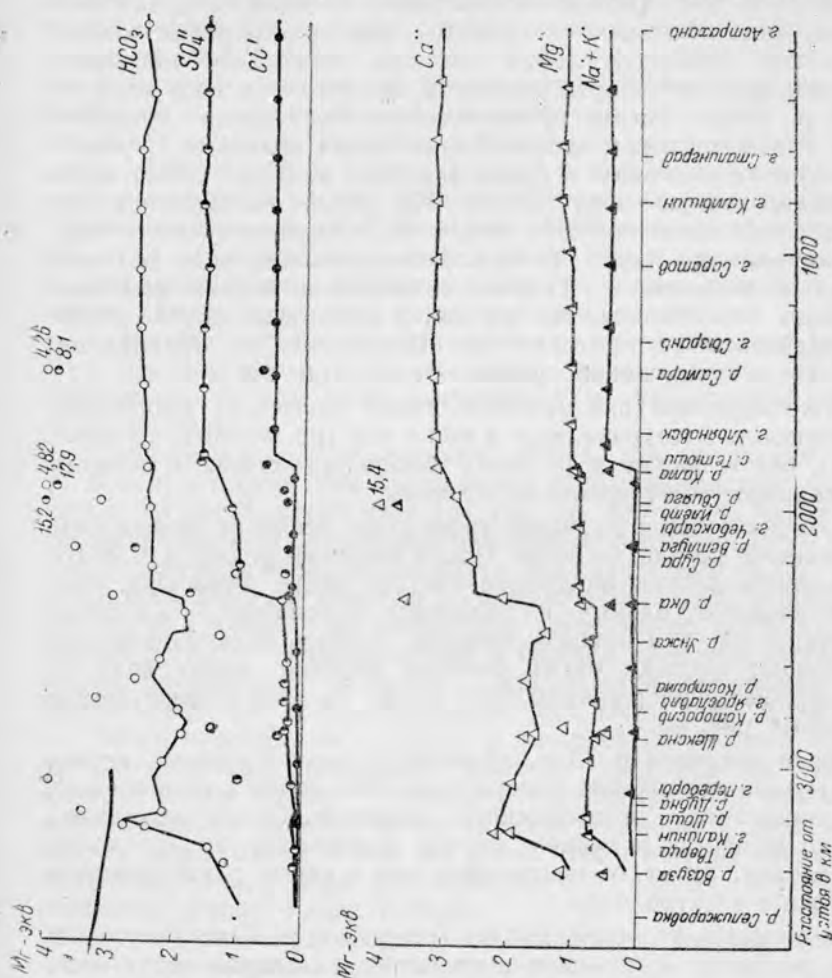


Рис. 42. Изменение содержания главных ионов в воде р. Волги (в мг-экв) вниз по течению (по К. А. Макаровой).

ческими условиями. Последовательность изменения величины минерализации и содержания отдельных ионов по длине р. Волги видна из кривых (рис. 42), составленных на основании гидрохимического исследования реки в течение июля—августа 1934 г.

По химическому составу воды р. Волга может быть разделена на три участка: верховье — до впадения р. Оки, сред-

няя часть — от устья р. Оки до устья р. Камы и нижняя часть — от устья р. Камы и ниже.

В верховьях р. Волга протекает в условиях северного ледникового ландшафта, среди морен и многочисленных болот. Ледниковые отложения уже по своему происхождению являются большей частью хорошо промытыми, и воды, соприкасаясь с ними, мало обогащаются солями. Лишь в отдельных местах отложения каменноугольной системы несколько повышают минерализацию некоторых притоков. Вместе с тем вода верхней части р. Волги богата органическими веществами, попадающими в нее со стоком заболоченных левых притоков. Соответственно этим условиям в своем верховье р. Волга имеет мало минерализованную воду (около 120 мг/л) со значительным количеством органического вещества, характеризующего окисляемостью воды около 10 мг/л. Минерализацию воды р. Волги несколько повышает р. Тверца, питающаяся водами каменноугольных известняков, так же как и некоторые другие более минерализованные притоки — рр. Шоша, Дубна, Медведица, снижающие содержание органического вещества.

Ниже верховья ряд крупных левых притоков, впадающих в Рыбинское водохранилище и ниже его (рр. Молога, Шексна, Унжа), опять вносят в р. Волгу много органических веществ и уменьшают минерализацию ее воды.

В средней части р. Волги происходит основное формирование ионного состава ее воды. После впадения р. Оки в р. Волге наблюдается резкое изменение состава воды. Река Ока, прорезая каменноугольные и девонские отложения, сложенные известняками, а в нижнем течении питаясь водами пермских отложений, местами очень богатых гипсами, имеет воду со значительным содержанием SO_4^{2-} и Ca^{2+} . Все это хорошо видно из кривых рис. 42.

После впадения р. Оки наблюдается резкий подъем, характеризующий увеличение содержания всех ионов и одновременное уменьшение органического вещества. Снижение органического вещества в данном случае происходит не только от разбавления, но и от коагуляции его в связи с увеличением в растворе электролитов.

На участке от устья р. Оки до устья р. Камы на состав воды р. Волги существенное влияние оказывают грунтовые воды, питающие реку. Особенно велико это влияние в районе г. Казани, где р. Волга прорезает мощные пермотриасовые отложения, в значительной мере сложенные гипсоносными известняками. О большой минерализации впадающих в этих местах мелких притоков можно судить, например, по р. Казанке, минерализация воды которой летом составляет до 1600 мг/л. Повышают минерализацию воды р. Волги и правые ее притоки — рр. Сура, Свияга и др.

Второе сильное изменение ионного состава р. Волги происходит после впадения р. Камы, бассейн которой сложен породами, значительно обогащающими воды солями, как, например, пермскими морскими отложениями (особенно известняками и гипсами кунгурского яруса). После впадения р. Камы в воде р. Волги резко возрастает содержание Cl' , Na' и SO_4'' и формирование ионного состава воды р. Волги может считаться законченным.

В нижнем течении р. Волги химический состав ее воды почти не меняется. Это объясняется тем, что здесь р. Волга не имеет крупных притоков и бассейн ее увеличивается очень мало. Действительно, если р. Волга у г. Куйбышева имеет средний многолетний расход, равный $7710 \text{ м}^3/\text{сек}$, то у г. Сталинграда — только около $8150 \text{ м}^3/\text{сек}$. Незначительность притока воды на этом участке определяется более сухим климатом и, как указывалось, незначительным размером площади водосбора. Характерно, что немногочисленные притоки р. Волги на этом участке имеют значительную минерализацию (например, рр. Еруслан и Б. Иргиз имеют минерализацию до $500-1000 \text{ мг/л}$), но это мало сказывается на химическом составе воды р. Волги.

Одновременно с изменением общей минерализации воды р. Волги, которая, как было видно выше, возрастает от верховья до устья в три раза (от 100 до 300 мг/л), меняется и соотношение между содержанием ионов. В верховьях р. Волги состав анионов представлен почти исключительно HCO_3' ($45-47\%$ экв). Вниз по течению роль ионов SO_4'' и Cl' непрерывно растет, и в низовье их совместное содержание почти сравняется с HCO_3' . Одновременно в составе катионов, среди которых преобладают ионы Ca'' , наблюдается понижение процента ионов Ca'' и относительный рост ионов Mg'' и Na' .

Таким образом, на процессе формирования ионного состава р. Волги можно проследить, как под влиянием литологического состава пород, слагающих бассейн реки, и изменений климатических условий меняется минерализация и химический состав воды одной и той же реки. Значительные изменения в составе речной воды наблюдаются и у многих других рек, например Урала, Камы, Кубани.

Другой вид неоднородности химического состава воды реки — по ее ширине — наблюдается реже. Эта неоднородность образуется в том случае, если вода впадающих притоков отличается по своему составу от воды основного речного потока. Примером подобной неоднородности может служить р. Волга, у которой, как уже было отмечено, в верхнем течении, до г. Чебоксары, левые притоки, текущие с севера, менее минерализованы, чем правые южные притоки. Ввиду значительной ширины, сравнительно небольшой глубины и малой скорости течения р. Волги воды притоков не успевают перемешиваться

и создают неоднородность состава воды у берегов. Вода у левого берега р. Волги, на всем ее протяжении в средней части, менее минерализована, чем у правого. Особенно это хорошо заметно после впадения р. Оки, вода которой значительно отличается по составу от волжской (табл. 44).

Таблица 44

Содержание HCO_3' в воде рр. Волги и Оки (в мг/л)

Пункт	р. Волга выше устья р. Оки	р. Волга ниже устья р. Оки	р. Ока у с. Нови- нок	р. Волга у г. Чебоксары
Правый берег	116	143	186	148
Правая сторона, середина . .	—	145	—	—
Середина	114	142	181	145
Левая сторона, середина . .	—	135	—	—
Левый берег	116	130	180	135
Расстояние от истока, км . .	1327	1363	1333	1630

Как видно, равномерность содержания HCO_3' в водах рр. Волги и Оки после их слияния резко нарушается и даже через 30 км у разных берегов наблюдается разница в содержании HCO_3' . Впадение в дальнейшем р. Суры с более минерализованной водой опять создает неравномерность состава воды по живому сечению, и у г. Чебоксары содержание HCO_3' в воде р. Волги у правого берега попрежнему выше, чем у левого.

Неоднородность состава воды по ширине реки отмечена и для ряда других рек: в р. Дон после впадения р. Сев. Донец, в р. Эльбе под влиянием р. Заале, в р. Иллинойс после впадения р. Делпайн, в р. Миссисипи после впадения р. Миссури и др. Значительная неоднородность в составе воды наблюдается также у р. Камы после впадения р. Чусовой.

Расстояние, необходимое для полного смешения вод притока с водами реки, зависит от ширины реки, ее глубины, морфологии русла и степени турбулентного перемешивания.

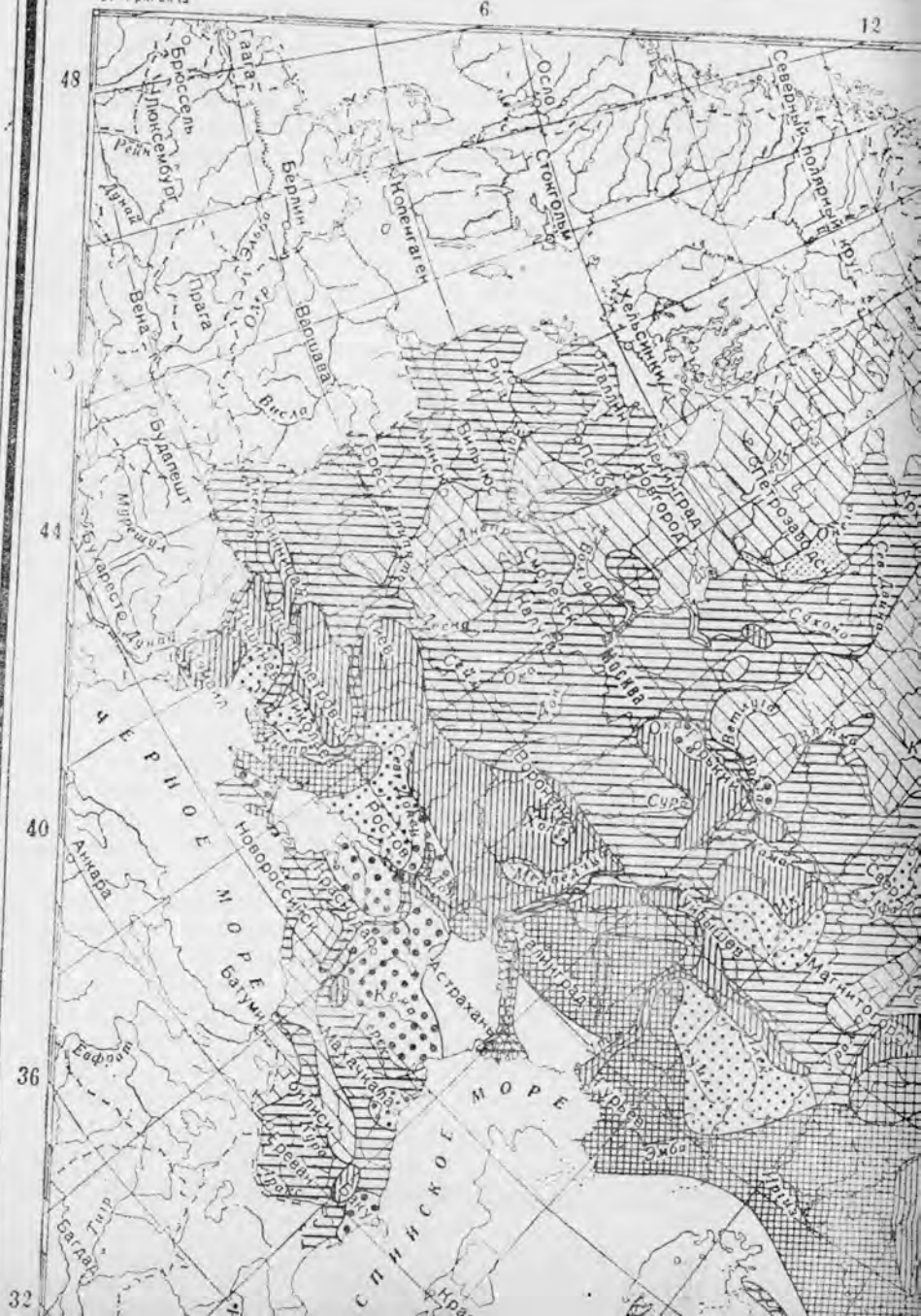
7. Гидрохимическая характеристика рек территории СССР

Как уже указывалось, вода, выпадая на землю в виде осадков и стекая в реки, обогащается растворимыми веществами в зависимости от той среды, в которой она оказывается в данных климатических, орографических и почвенно-геологических условиях. Поэтому естественно, что химический состав воды

от Гринича

6

12



12

18

24

30

36

42

54

66



36 42 54 66 78 90 102 114 126 138 150 162 168 174 180





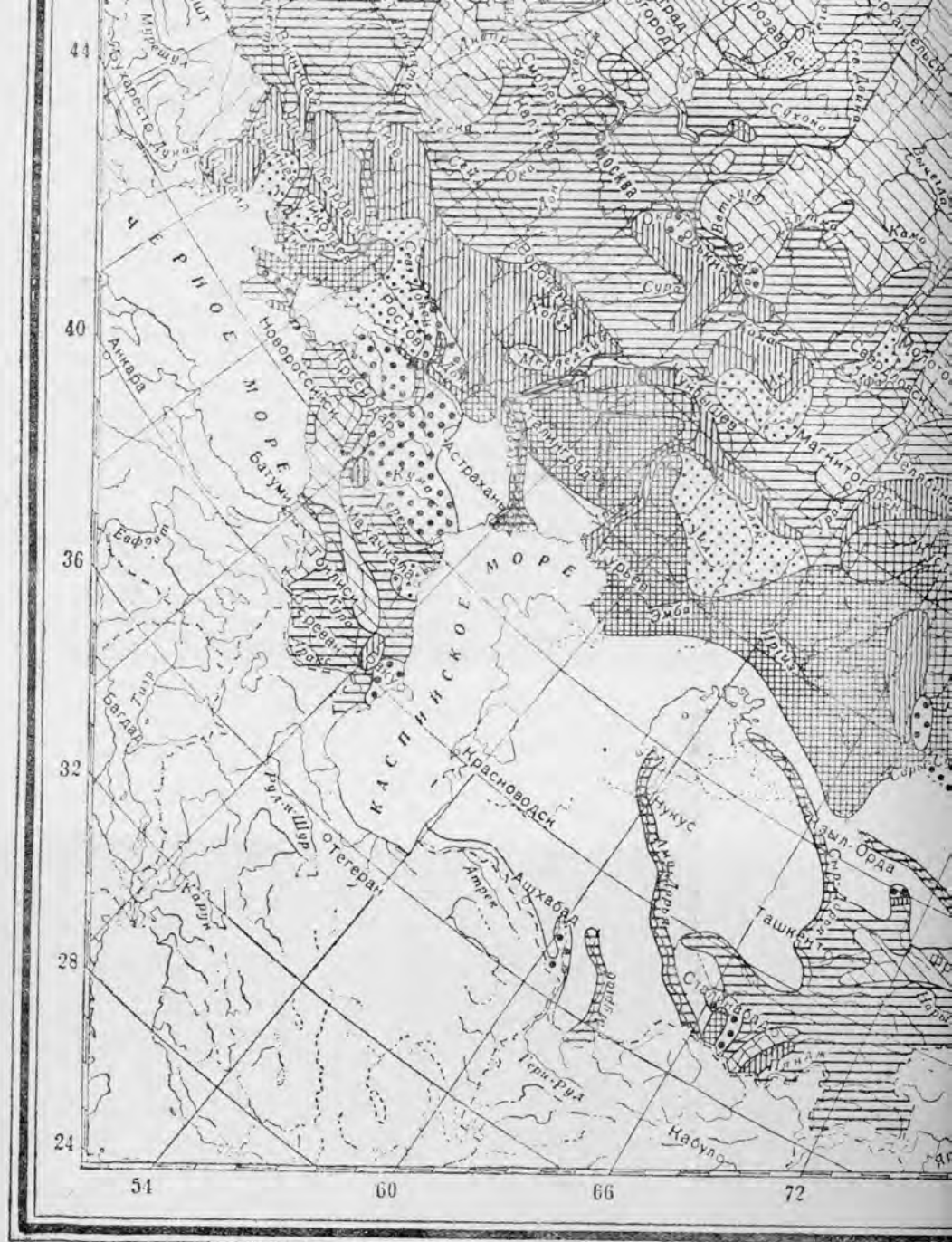
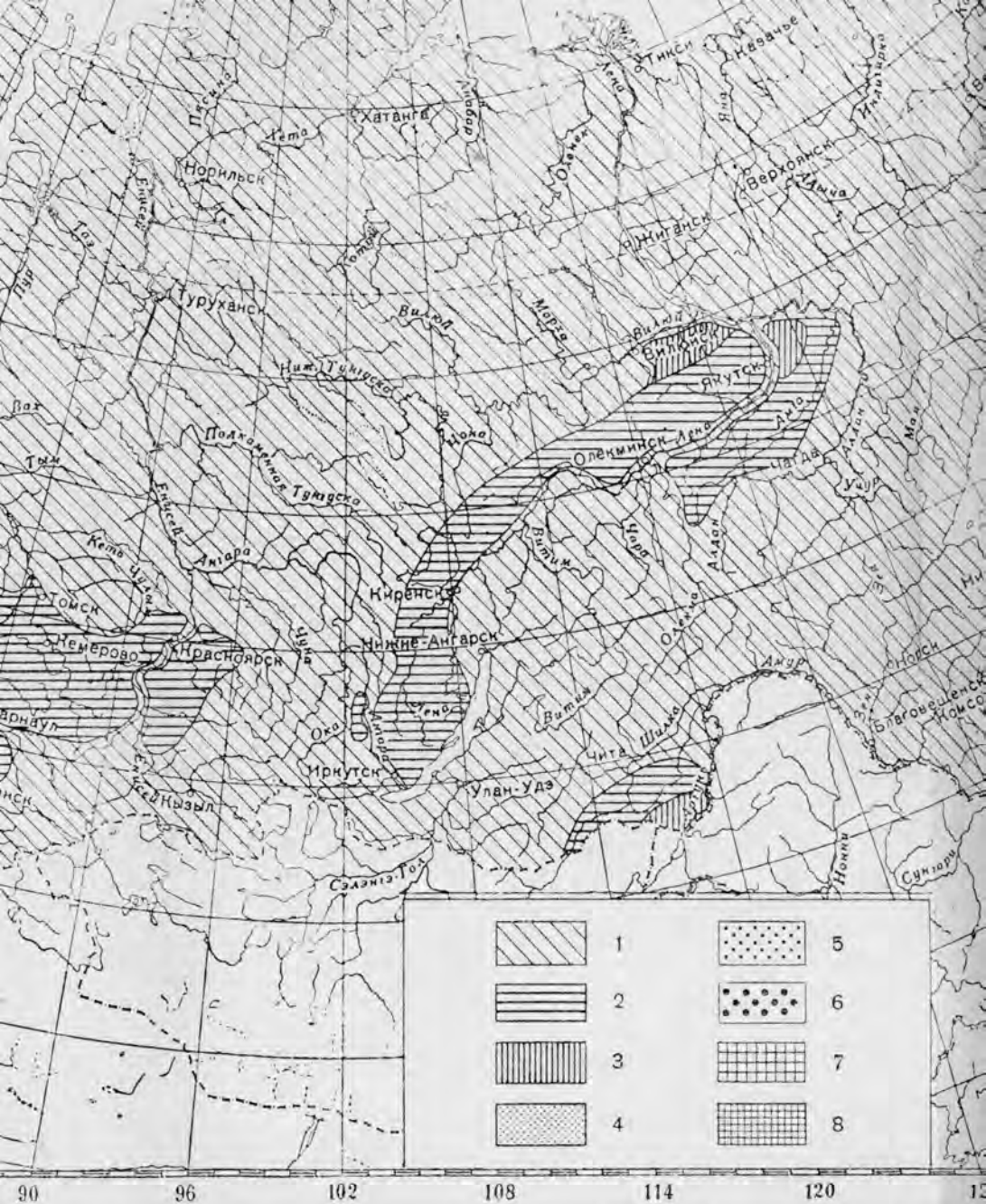


Рис. 43. Гидрохимичес

1 — воды гидрокарбонатного класса с суммой ионов до 200 мг/л, 2 — воды гидрокарбонатного класса с минерали
сульфатного класса с суммой ионов

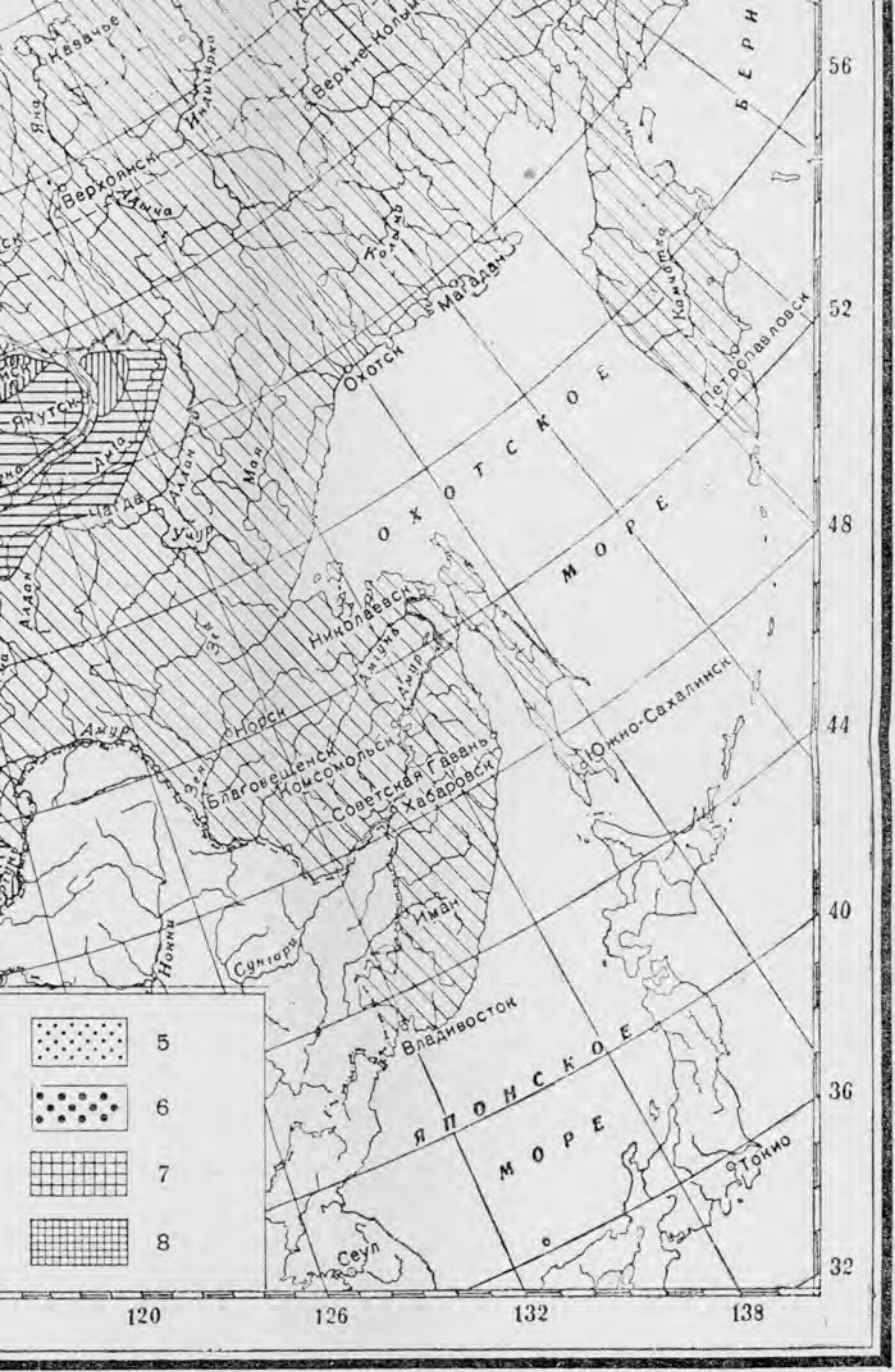


Рис. 43. Гидрохимическая карта рек СССР, отнесенная к периоду низких уровней течения. 1 — воды гидрокарбонатного класса с минерализацией 200—500 мг/л, 3 — воды гидрокарбонатного класса с суммой ионов свыше 1000 мг/л, 7 — воды хлоридного класса с суммой ионов 500—1000 мг/л.



к периоду низких уровней теплого времени года (составил О. А. Алекин).

карбонатного класса с суммой ионов свыше 500 мг/л, 4 — воды сульфатного класса с суммой ионов 200—500 мг/л, 5 — воды класса с суммой ионов 500—1000 мг/л, 6 — воды хлоридного класса с суммой ионов свыше 1000 мг/л.



Алекин).

суммой ионов 200—500 мг/л, 5 — воды сульфатного класса с суммой ионов 500—1000 мг/л, 6 — воды свыше 1000 мг/л.

отдельных речных бассейнов далеко неоднороден и меняется соответственно существующим в данном бассейне физико-географическим условиям.

В настоящее время имеется возможность судить об изменении химического состава речной воды по всей территории СССР только в отношении ионной части, так как сведения о составе газов и биогенных веществ еще недостаточны. Насколько разнообразен ионный состав речных вод в СССР можно видеть из данных, приводимых в табл. 45.

Наглядное представление о распределении ионного состава речной воды на территории СССР дает гидрохимическая карта, составленная для периода летней межени по 523 рекам (рис. 43).

На этой карте выделены районы по преобладанию в речных водах одного из трех анионов: HCO_3' , SO_4'' или Cl' , которые в свою очередь подразделены по величине минерализации соответственно следующим грациям: до 200 мг/л, от 200 до 500 мг/л, от 500 до 1000 мг/л и свыше 1000 мг/л.

Для большинства рек СССР характерна принадлежность их вод к гидрокарбонатному классу. Площадь, занимаемая реками с водами этого класса, составляет ориентировочно около 83,8% общей площади бассейнов рек СССР. По составу катионов эти воды относятся почти исключительно к группе кальция; гидрокарбонатные речные воды с преобладанием магния и натрия — крайне редкое явление.

Из вод гидрокарбонатного класса наибольшее распространение имеют воды малой минерализации, занимающие значительную часть севера Европейской территории СССР и большую часть Азиатской территории СССР, особенно Восточной Сибири и Дальнего Востока. Их распространение повсеместно совпадает с залеганием почв тундр и подзолистых почв северных районов лесной зоны, которые бедны растворимыми солями и обогащают воду органическими веществами, а на востоке большая часть указанной территории относится, кроме того, к зоне вечной мерзлоты.

Значительно меньшую распространенность имеют воды средней минерализации, занимающие почти всю среднюю полосу Европейской территории СССР в зоне лесов и лесостепи. Еще меньшую площадь занимают реки с повышенной минерализацией, которые распространены преимущественно на юге Европейской территории СССР в лесостепной и степной зонах. Эти воды дренируют типичные и тучные черноземы, часто залегающие на плотных карбонатных породах с многочисленными вкраплениями солодей. Гидрокарбонатные воды с минерализацией свыше 1000 мг/л встречаются очень редко.

Реки с водой, относящейся к сульфатному классу, сравнительно малочисленны. Они распространены преимущественно в степной полосе и частично в полупустынях. Общая площадь,

Химический состав вод некоторых

Река и пункт	Дата	мг/л			
		Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺ + K ⁺	HCO ₃ ⁻
1 Сев. Двина (д. Звоз)	27/VIII 1946	41,4	9,4	13,4	122
2 Печора (с. Усть-Цильма)	19/VI 1941	4,6	2,1	3,2	24,4
3 Великая (с. Пятоново)	8/VI 1946	21,0	0,3	9,5	71,6
4 Нева (с. Ивановское)	9/VII 1946	8,0	1,2	3,8	27,5
5 Волхов (г. Новгород)	29/VI 1938	27,4	5,8	20,8	80,4
6 Южн. Буг (с. Александровск)	30/III 1939	63,2	18,3	12,5	268,4
7 Днепр (с. Разумовка)	27/VIII 1938	55,7	11,8	2,3	195,2
8 Десна (г. Чернигов)	4/VIII 1939	64,0	7,7	8,7	231,8
9 Дон (с. Аксайская)	4/VII 1939	82,0	18,0	52,2	260,0
10 Сев. Донец (с. Усть-Белока- литвинская)	31/VIII 1939	114,0	17,9	116,3	246,4
11 Кальмиус (с. Сартана)	11/VIII 1939	173,0	51,5	169,0	268,0
12 Кубань (х. Тиховский)	20/VII 1938	37,0	3,0	12,0	108,0
13 Волга (г. Вольск)	21/VIII 1940	80,4	22,3	12,5	210,4
14 Ока (Новинки)	10/VIII 1938	84,6	18,7	11,3	218,7
15 Москва (с. Татарово)	Среднее за 10 лет 1914—1926	61,5	14,2	23	250,7
16 Сура (с. Козловка)	2/IX 1940	115,6	18,2	2,5	221,4
17 Кама (с. Чистополь)	6/IX 1940	82,2	21,0	10,3	190,3
18 Чусовая (д. Шелыги)	26/IX 1940	52,3	11,6	18,5	170,8
19 Белая (г. Уфа)	2/IX 1940	114,0	25,0	17,0	272,1
20 Вятка (г. Киров)	18/IX 1940	33,6	9,3	24,8	186,0
21 Урал (г. Чкалов)	12/VIII 1940	106,2	27,4	11,0	265,4
22 Эмба (ур. Дюссюке)	31/V 1941	165,7	46,7	333,2	245,9
23 Терек (ст. Каргалинская)	26/IX 1939	89,9	18,6	21,2	216,9
24 Калаус (с. Петровское)	25/VII 1939	303	379	1769	378
25 Кура (с. Сальяны)	24/VII 1941	47,5	19,7	34,5	170,8
26 Сыр-Дарья (кишл. Кок-Булак)	14/VII 1940	105,8	1,2	1,2	153,1
27 Аму-Дарья (г. Турт-Куль)	VII 1940	89,5	3,2	11,4	140,4
28 Пяндж (с. Такой)	15/VII 1940	59,6	3,2	2,9	140,4
29 Зеравшан (устье Фан-Дарья)	15/VII 1940	41,4	3,2	9,4	102,3
30 Нура (с. Романовское)	2/VIII 1940	38,6	38,0	132,5	124,6
31 Обь (г. Новосибирск)	21/VIII 1940	24,3	5,4	0,4	85,6
32 Бия (г. Бийск)	17/X 1942	18,0	4,8	6,9	78,0
33 Иртыш (г. Омск)	25/VII 1940	24,5	4,7	0,1	79,3
34 Ишим (г. Акмолинск)	24/VII 1940	81,5	77,3	13,0	124,0
35 Лена (с. Кюсюр)	8/IX 1940	18,0	3,8	18,8	66,4
36 Енисей (г. Красноярск)	20/IX 1936	19,3	4	1,5	73,2
37 Яна (г. Верхоянск)	15/VII 1927	8,2	2,1	0,5	31,7

у 37 — Запаница на верном — содержание минерализации 8,2 ‰

— 73 ‰ — среднее содержание минерализации 8,2 ‰

содержание минерализации 8,2 ‰

важнейших рек СССР

мг/л			‰ экв						
SO ₄ ^{''}	Cl'	сумма ионов	Ca ^{''}	Mg ^{''}	Na ⁺ + K ⁺	HCO ₃ '	SO ₄ ^{''}	Cl'	
47,1	14	247	30,7	11,4	7,9	29,7	14,5	5,8	11,4
2,6	3,0	40	21,7	16,0	12,3	37,7	4,7	7,6	—
3,6	5,2	111	35,8	0,9	13,4	42,0	2,7	5,2	—
4,5	3,8	48,8	30,8	7,6	11,6	34,6	6,9	8,5	3,6
13,3	38,4	186	25,5	8,9	15,6	24,6	5,2	20,2	4,2
24,5	9,8	397	30,4	14,4	5,2	42,4	9,9	2,7	не берем
12,9	9,2	287	36,1	12,6	1,3	41,5	5,1	3,4	не берем
14,1	3,9	330	38,0	7,5	4,5	45,1	3,6	1,3	5
112	44,0	568	26,2	18,8	14,4	27,2	14,8	8,0	не берем
163	171,5	829	23,3	6,0	20,7	16,5	13,8	18,7	6,0
480,0	210,0	1351	21,3	10,5	18,1	10,8	24,7	14,6	10,5
18,0	17,0	195	35,7	4,6	10,1	30,6	6,6	12,8	1,9
112,3	19,9	458	31,7	14,4	3,9	27,2	18,4	4,4	13,9
108,4	14,4	457,4	33,8	12,3	3,9	28,6	18,1	3,3	12,3
5,6	2,3	358,5	35,5	13,5	1,0	47,4	1,25	1,25	1,25
169,6	9,0	536	38,8	10,1	1,1	24,4	23,7	1,7	9,5
132,0	13,5	449,3	32,9	13,8	3,3	25,0	22,0	3,0	13,8
44,5	15,0	312,7	31,5	11,4	7,1	33,7	11,2	5,1	9,2
165,9	18,0	613	33,7	12,2	4,1	26,4	20,6	3,0	12,2
7,4	8,0	269	24,5	11,1	14,4	44,4	2,2	3,3	—
156,1	14,2	580	33,2	14,1	2,7	27,2	20,3	2,5	14,1
345,5	504,6	1641	16,3	7,5	26,2	7,9	14,1	28,0	15,2
123,4	24,9	495	31,8	11,2	7,0	26,0	18,9	5,1	11,2
3527	1548	7904	16,2	12,6	31,2	2,5	29,8	17,6	не берем
71,6	38,3	382	22,1	15,1	12,8	26,1	13,9	10,0	11,1
105,3	35,9	403	48,6	0,9	0,5	23,1	20,2	6,7	CaCl ₂ +
78,9	45,4	369	42,8	2,5	4,7	22,0	15,7	12,3	CaCl ₂ +
39,5	8,6	254	44,2	3,9	1,9	34,2	12,2	3,6	2,2
36,2	10,8	203	37,8	4,8	7,4	30,6	13,8	5,6	4,8
145,6	172	651	9,7	15,7	24,6	10,3	15,3	24,4	15,1
13,0	—	129	36,3	13,1	0,6	42,0	8,0	—	7,4
10,7	3,2	121	28,3	12,3	9,4	40,3	6,9	2,8	—
15,3	3,4	127	38,1	11,5	0,1	37,6	9,9	2,8	8,8
386,7	529	1212	8,1	12,7	29,2	4,1	16,1	29,8	12,1
21,2	15,2	143	22,9	7,9	19,2	27,8	11,2	11,0	3
4	2,6	104,6	35,5	12,2	2,3	44,4	3,0	2,6	3
2,8	1,5	46,8	33,3	14,2	2,5	41,7	5,0	3,3	5

занимаемая бассейнами этих рек, составляет примерно около 3,1% речных бассейнов территории СССР. К ним относятся также реки, расположенные значительно севернее, как, например, бассейн р. Онеги, бассейн р. Чусовой, район Средней Волги и др.

В составе катионов в водах сульфатного класса, так же как и в водах гидрокарбонатного класса, преобладает кальций. Однако ряд рек сульфатного класса относится к группе натрия, и вообще в сульфатных водах по сравнению с гидрокарбонатными водами сильно возрастает содержание ионов натрия.

По величине минерализации воды сульфатного класса значительно превосходят воды гидрокарбонатного класса. Сульфатные воды с малой и средней минерализацией встречаются в реках сравнительно редко. Наиболее характерной для этих рек является повышенная, а иногда и высокая минерализация воды. В отдельных случаях общее содержание ионов достигает 4 г/кг (р. Теджен) и даже превышает 5 г/кг (р. Кума).

Реки, воды которых относятся к хлоридному классу, встречаются почти так же редко, как и реки, в водах которых преобладают сульфаты. Площадь, занимаемая этими реками, равна 6,9% площади бассейнов рек СССР, причем она располагается почти одним массивом — от нижнего течения р. Волги к востоку до верховьев р. Оби. К этой площади относятся преимущественно степные районы и полупустыни. Преобладающими катионами в водах хлоридного класса является главным образом ионы Na^+ . Воды хлоридного класса отличаются высокой минерализацией — свыше 1000 мг/л, реже от 500 до 1000 мг/л.

В распределении ионного состава речной воды на территории СССР наблюдается определенная закономерность. Легко заметить общую тенденцию к увеличению минерализации воды на большей части Европейской территории СССР с севера на юго-восток, а на Азиатской территории — с севера на юго-запад, с максимально минерализованными водами в районах Северного Казахстана, южной части Западной Сибири и Южного Приуралья. Это обстоятельство является естественным следствием воздействия общего комплекса физико-географических условий, влияющих на формирование химического состава речной воды, а именно значительная влажность климата, бедность ледниковых отложений солями, преобладание тундровых и подзолистых почв и обширность зоны вечной мерзлоты в северных районах. В противоположность этому количество осадков к югу падает, сухость климата возрастает, почвы севера сменяются черноземами и каштановыми почвами, богатыми кальцием, на поверхность из-под ледниковых отложений выходят породы, богатые растворимыми солями, и, наконец, на юго-востоке Европейской территории Союза и юго-западе Азиатской территории Союза этот комплекс условий создает солончаковые почвы, засоляющие соприкасающиеся с ними воды.

Создание зональности химического состава речной воды объясняется не только действием климатических условий настоящего времени, но и в значительной мере подготовлено климатом прошлого. Степень выщелоченности почвогрунтов, наличие в них легкорастворимых солей или засоленность почв — это естественный результат многовекового воздействия соответствующих климатических условий.

Большое значение имеют для этой последовательности и условия распространения зоны вечной мерзлоты, экранирующей влияние подземных вод на речные воды и тем уменьшающей минерализацию последних. Для обширной территории Восточной Сибири, а также всей северной части Сибири это обстоятельство имеет решающее значение. Оно в значительной мере уменьшает влияние пород и тем самым способствует созданию той однородности и малой минерализации воды сравнительно с Европейской территорией СССР, которая характерна для большей части Сибири.

Созданию зональности в распределении химического состава речных вод способствуют и условия залегания четвертичных отложений, в частности ледниковых. Распространение этих хорошо перемытых отложений, достигающих местами значительной толщи, охватывает северную половину Европейской территории СССР и Западной Сибири и в значительной мере определяет пониженную минерализацию речных вод этой полосы.

Условиями, несколько нарушающими зональность химического состава воды рек территории СССР, является различие геологического строения речных бассейнов, в силу чего местные условия состава пород и их залегания часто нарушают наблюдающуюся зональность в изменении химического состава воды. Это хорошо видно по бассейнам, на территории которых имеют распространение породы пермских морских отложений, как, например, на Севере на значительной части бассейна рр. Сев. Двины и Моши (бассейн р. Онеги), в районе Средней Волги: рр. Илеть, Казанка, Алатырь, Сережа, и у р. Сылва в бассейне р. Камы. В Восточной Сибири подобное нарушение общей зональности создается близким залеганием к поверхности соленосных пород кембрия юго-восточной сибирской платформы, подземные воды которых имеют выход на поверхность, вследствие чего часть бассейна р. Лены имеет несколько большую минерализацию, отличную от других рек Восточной Сибири и Дальнего Востока.

Географическая закономерность в распределении химического состава речной воды в ряде случаев нарушается большими реками. Эти реки являются сложными системами, объединяющими бассейны многих малых рек, часто отличающиеся гидрологическим режимом, составом пород и климатическими условиями, в силу чего химический состав их вод известным

образом интегрирует совокупность свойств воды отдельных притоков. По этой причине, благодаря большой распространенности в СССР вод гидрокарбонатного класса, воды больших рек относятся преимущественно именно к этому классу, независимо от принадлежности вод некоторых притоков больших рек к другим классам.

При значительной протяженности больших рек химический состав их вод часто, особенно в нижнем течении, совершенно не соответствует физико-географическим условиям, составу пород и химическому составу вод данной местности. Это положение хорошо видно на примере рр. Дона, Волги, Урала и других, химический состав воды которых в нижнем течении (см. гидрохимическую карту, рис. 43) не имеет ничего общего с составом воды притоков, впадающих в главную реку в нижнем течении. Нанесение на карту подобных участков больших рек до некоторой степени условно, так как площадь, занимаемая руслом этой реки, не соответствует масштабу обозначений на карте. Вообще большие реки по сложности своей химической динамики заслуживают отдельного и более детального рассмотрения.

Одновременно в соответствии с отмечавшимися уже выше зависимостями качественного состава воды от величины минерализации происходит смена вод гидрокарбонатного класса на сульфатный и затем хлоридный. Среди катионов происходит постепенная замена ионов кальция на ионы натрия. Увеличение относительного содержания SO_4^{2-} и особенно Cl^- с повышением минерализации можно видеть из рис. 36, составленного для ряда крупнейших рек СССР. Указанный характер распределения этих ионов в поверхностных водах СССР обусловлен различной растворимостью солей. Очевидно, что в областях с избыточным и достаточным увлажнением из-за промывания поверхностных слоев обильными осадками хорошо растворимые соли вымыты с поверхности, а более минерализованные глубинные воды поступают в реки в небольшом количестве. Поэтому в этих областях речные воды имеют небольшую минерализацию, которая обусловлена почти исключительно продуктами растворения карбонатов кальция и магния при очень малом содержании ионов Na^+ , Cl^- и SO_4^{2-} . Наоборот, в областях с засушливым климатом малое количество выпадающих осадков не в состоянии промыть засоляющиеся под влиянием сильного испарения почвы и грунты, и они сильно минерализуют поверхностные воды. Наличие зональности по территории СССР для величины жесткости воды отмечается П. Ф. Мартыновым и Н. И. Микей.

Отмеченная для территории СССР закономерность зонального распределения химического состава речных вод в связи с зональностью комплекса ландшафтных условий замечается и в других странах.

Если, например, рассматривать химический состав воды рек США, то можно заметить там значительную разницу в минерализации воды рек восточной и западной половин. Игнорируя отдельные отклонения, являющиеся следствием различия литологического состава пород, можно констатировать как общее правило значительно меньшую минерализацию воды рек восточной половины по сравнению с западной (табл. 46).

Таблица 46

Величина минерализации воды главнейших рек США (мг/л)

Реки западной половины		Реки восточной половины	
Миссури	346	Гудзон	108
Канзас	403	Делавер	70
Арканзас	1510	Сускегана	112
Рэд	561	Шанандоа	140
Колорадо	321	Потомак	130
Рио-Гранде	399	Джемск	89
Минезота	460	Раонок	79
		Алабама	82

Наблюдающаяся последовательность в минерализации вод рек США является следствием меридионального распределения географических зон в этой стране.

Зависимость величины минерализации воды, а следовательно, и ее химического состава, от влажности климата, характеризуемой величиной стока, может быть замечена и в ряде других районов земного шара. Так, в воде рек южных широт, где сток достигает весьма значительных величин, минерализация особенно мала (табл. 47).

Таблица 47

Величина минерализации воды некоторых рек мира (в мг/л)

Река	Сухой остаток	Река	Сухой остаток
Амазонка	37	Серайо (Ява)	122
Парана (Южн. Америка)	98	Мераво (Ява)	107
Рио-Негро (Южн. Америка)	132	Белый Нил	174
Колорадо (Южн. Америка)	651	Голубой Нил	130
Махануди (Индия)	86	Нил (Каир)	119

Реки экваториальной Америки, где, по М. И. Львовичу, величина годового стока доходит до 100 см слоя и где к тому же значительная часть их бассейнов сложена докембрийскими породами, перекрытыми аллювиальными отложениями, отличаются незначительной минерализацией воды (особенно р. Амазонка). Невелика минерализация воды и в реках

Явы и Индии, где количество осадков так велико, что сток достигает громадных величин — более 150 см слоя.

Таким образом, из приведенных примеров хорошо видна роль влажности климата, определяющая в общих чертах зональность в распределении величины общей минерализации воды рек и создающей как бы общий фон, в пределах которого имеют значение уже другие факторы; среди них обычно первое место занимает литологический состав пород.

На роль климата для минерализации воды рек указывает Г. А. Максимович, который на основании собранных из различных источников анализов воды выделяет для всего земного шара следующие пять зон:

1) зона силикатных и гидрокарбонатных вод тропиков и субтропиков;

2) зона преобладания SO_4'' и Cl' в водах северного полушария (степи и полупустыни Прикаспия, Алжира и Северной Америки);

3) зона преобладания SO_4'' и Cl' в водах южного полушария;

4) гидрокарбонатно-кальциевые воды северного полушария;

5) гидрокарбонатно-кальциевые воды южного полушария.

Как видно, в химических процессах, протекающих в речной воде, так же как и в ряде других процессов и явлений в природе, проявляется важнейший географический закон, обоснованный русским ученым В. В. Докучаевым, — закон географической зональности.

8. Сток растворенных веществ

Взаимодействуя с породами и почвами и растворяя составные их части, речные воды выносят в океан и озера большое количество растворимых веществ. Если отнести к области взвешенных наносов (или твердого стока) частицы размером больше 10^{-5} см, то *под стоком растворенных веществ следует понимать выносимое реками с данной территории в течение года количество неорганических и органических веществ, находящихся в ионно-молекулярном и коллоидном состоянии, т. е. веществ, размер частиц которых не превышает 10^{-5} см.* Очевидно, что в свою очередь сток растворенных веществ по происхождению может быть подразделен на сток минеральных и сток органических веществ, а в зависимости от состояния растворенного вещества — на сток коллоидных и сток ионно-молекулярных веществ. Последний в настоящее время наиболее изучен и может быть сокращенно назван ионным стоком (R_n).

Сток растворенных веществ измеряется в тоннах за сутки, месяц или год. Может быть выведен и средний многолетний сток растворенных веществ.

Кроме абсолютной величины стока растворенных веществ, существует относительная его характеристика, показывающая размер стока растворенных веществ с 1 км^2 . Относительная величина стока растворенных веществ называется показателем стока растворенных веществ или для ионного стока — показателем ионного стока ($P_{\text{и}}$). Его размерность — тонны с 1 км^2 площади бассейна в год. Аналогично могут быть названы показатель стока биогенных веществ, показатель стока органических веществ и т. д.

Связанные со стоком эрозионные и аккумулятивные процессы являются важнейшими факторами изменения географической оболочки Земли, и существенная роль в этом, без сомнения, принадлежит стоку растворенных веществ. Величина производимой в процессе стока химической денудации представляет весьма значительные размеры, особенно если рассматривать ее в аспекте исторического прошлого Земли. Наглядным свидетельством роли стока растворенных веществ в формировании земной коры являются мощные отложения осадочных пород химического происхождения (известняки, мергели, гипсы, каменная соль и др.), достигающие нередко сотен метров.

Важность изучения стока растворенных веществ, однако, не ограничивается его историческим значением. Познание этого явления имеет большое значение и для изучения современных процессов, протекающих на земной поверхности. Изучение стока растворенных веществ представляет большое значение для разрешения ряда вопросов, связанных с изучением процессов выщелачивания почв, карстообразования, засоления площадей, а также условий формирования химического состава водных объектов, особенно внутренних морей, соляных озер, водохранилищ и др.

Для подсчета величины ионного стока за год строят график: содержание данного иона — время. Соединив плавной кривой нанесенные по данным анализа точки, можно по графику снять величины содержания данного иона за любые сутки в течение всего года, однако при ограниченном числе анализов достаточно найти по графику среднедекадные или даже среднемесячные величины содержания данного иона. Это осуществляется или планиметрированием площади графика между кривой и абсциссами соответствующих дней года, или подсчетом размера этой площади по квадратам миллиметровки.

Путем умножения найденной средней величины содержания данного иона на величину стока воды за данный срок находим величину стока данного иона за определяемый промежуток времени. Очевидно, чем большее число анализов имеется за год, тем точнее будет подсчитан ионный сток. При наличии менее шести анализов нанесение кривой затруднительно.

Абсолютные величины ионного стока рек СССР в сильнейшей мере зависят от водоносности реки (табл. 48). Однако почвенно-геологические условия бассейна несколько нарушают эту зависимость. Это заметно на примере р. Волги, у которой

Таблица 48

Основные характеристики ионного стока главных рек на территории СССР

Река	Площадь бассейна (в тыс. км ²)	Средний годовой сток		R_n (в млн. тонн в год)	P_n (в т/км ² в год)
		объем (в км ³)	модуль (в л/сек км ²)		
Волга	1380	255	5,9	46,5	33,7
Лена	2425	488	6,4	41,3	17,0
Обь	2485	394	5,0	30,2	12,2
Енисей	2599	548	6,7	29,5	11,4
Сев. Двина	360	111	9,8	17,2	48,0
Хатанга	346	101	9,3	9,5	2,8
Аму-Дарья	277	42	5,9	17,7	78,1
Днепр	503	53	3,1	8,13	16,2
Дон	422	28	2,1	6,22	14,7
Сыр-Дарья	218	14	2,0	6,05	27,8
Печора	326	129	12,5	5,47	16,8
Пясины	192	80	13,3	3,6	18,8
Урал	220	11	1,6	3,32	15,1
Инди-Гирка	360	57	5,0	3,28	9,1
Терек	43,7	11	8,0	3,09	70,7
Нева	282	82	9,2	2,87	10,2
Рионы	13,4	13	30,0	2,16	161
Кубань	61,5	11	5,9	1,95	31,7
Мезень	76	26	11,0	1,27	16,7
Яна	245	31	4,0	0,96	3,9
Южный Буг	46,2	2,4	1,8	0,63	13,7
Таймыра	72	20	9,0	0,57	7,9
Луга	12,6	3,2	8,0	0,26	20,4

по сравнению с другими реками СССР наибольший ионный сток. Зависимость ионного стока от жидкого стока в значительной мере определяет характер внутригодового распределения ионного стока. У рек с весенним половодьем, несмотря на сильное падение минерализации воды, количество выносимых солей во время половодья составляет больше половины всего годового ионного стока. У рек с паводками в теплое время года наблюдается наибольший вынос солей в летние месяцы (табл. 49).

Большие величины ионного стока в месяцы с половодьем показывают, что нельзя рассматривать процесс формирования химического состава воды в это время как простое разбавле-

ние зимних речных, т. е. грунтовых вод, талыми водами. Очевидно, что в этом случае величина ионного стока по месяцам была бы примерно одной и той же. Наблюдающиеся же в действительности большие величины ионного стока в паводочные месяцы обусловлены, во-первых, наличием минерализации у талых вод, стекающих с почв, а во-вторых, повидимому, вымыванием во время половодья солей из грунтовых вод. В результате, несмотря на падение минерализации воды в паводочные месяцы, увеличение жидкого стока компенсирует это падение и величины ионного стока в эти месяцы значительно выше, чем в месяцы с малым расходом воды.

Таблица 49

Многолетнее распределение ионного стока по месяцам для рр. Дона и Аму-Дарьи (в ‰)

Месяц Река	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Дон	5,4	5,9	10,6	19,3	21,6	9,6	5,8	5,0	4,4	4,5	4,8	3,1
Аму-Дарья . .	5,0	5,5	6,2	7,2	11,6	12,2	14,2	13,1	8,1	5,6	5,4	5,9

Относительная величина ионного стока, характеризующаяся показателем ионного стока, меняется для отдельных речных бассейнов СССР в значительных пределах (см. табл. 48). Наибольшие его величины наблюдаются для бассейнов рр. Аму-Дарьи, Терека, Сев. Двины и особенно для бассейна р. Риони (161 т/км^2), наименьшие — для бассейна рек северного побережья Сибири: Яны ($3,9 \text{ т/км}^2$), Таймыра, Индигирки и др.

Зависимость между показателем ионного стока и модулем стока для большинства рек отсутствует. Несмотря на то что величина P прямо пропорциональна произведению модуля стока на среднюю минерализацию:

$$P = AMC,$$

с ростом модуля M будет уменьшаться величина минерализации C , так как величина средней минерализации воды большинства рек в свою очередь обратно пропорциональна величине модуля стока. Очевидно, наибольшая величина показателя ионного стока будет для бассейнов, у которых при большом модуле стока величины минерализации не слишком малы (р. Риони) или при большой минерализации воды увлажненность бассейна будет еще не слишком мала (рр. Аму-Дарья, Терек).

Основная масса ионов выносятся реками с территории СССР в бассейны океанов и лишь значительно меньшая часть ($26,3\%$)

приходится на обширный бессточный Арало-Каспийский бассейн (табл. 50). Наибольший вынос солей с обширных площадей Сибири и севера Европейской территории СССР приходится на бассейн Северного Ледовитого океана. Самый малый ионный сток имеет бассейн Атлантического океана, водосборная площадь которого и сток в пределах СССР наименьшие. Однако наибольшей интенсивностью химической эрозии отличается бассейн Атлантического океана. Показатель ионного стока этого бассейна составляет в среднем 21 т/км^2 , т. е. вдвое больше, чем у бассейнов Северного Ледовитого ($13,4 \text{ т/км}^2$) и Тихого ($12,1 \text{ т/км}^2$) океанов. Этот высокий показатель ионного стока обусловлен большой величиной химической эрозии в бассейне южных рек — Днестра, Дона, Кубани и др.

Еще больший показатель ионного стока наблюдается в бессточном Арало-Каспийском бассейне, где его величина составляет 25 т/км^2 . Особенно большой показатель ионного стока отмечен в бассейне Аральского моря, где благоприятные для химической эрозии условия, как, например, наличие легко растворимых солей, засоленность почв и интенсивность процесса выветривания обуславливают его большую величину, достигающую в среднем $53,4 \text{ т/км}^2$. По интенсивности процессов химической денудации этот бассейн стоит на первом месте среди крупных морских бассейнов.

Таким образом, в результате речного стока с территории СССР в среднем ежегодно выносятся около $335 \cdot 10^6 \text{ т}$ минеральных веществ в виде солей, причем около $235 \cdot 10^6 \text{ т}$ выносятся в океан, а около $100 \cdot 10^6 \text{ т}$ в год — в бессточные районы. Средняя величина показателя ионного стока для территории СССР составляет $16,8 \text{ т/км}^2$ в год.

Найденные величины ионного стока позволяют вычислить среднее содержание главнейших ионов, отнесенное к большим территориям. В табл. 51 приводятся данные о среднем годовом содержании главнейших ионов морских бассейнов на территории СССР. Эти величины получены на основании данных об ионном стоке по этим бассейнам (см. табл. 50) и являются, как нетрудно видеть, частным от деления годовичного выноса того или иного иона на объем жидкого стока за год, причем содержание CO_3^{--} пересчитано на HCO_3^- .

Средний состав речных вод для территории СССР характеризуется наибольшим содержанием обычных для маломинерализованных вод ионов — HCO_3^- и Ca^{++} (табл. 51). Преобладающее содержание во всем поверхностном стоке ионов Ca^{++} и HCO_3^- является естественным следствием многовекового промывания осадками поверхностных пород, залегающих выше базиса эрозии. Создаваемое в результате этого разделение солей на земной поверхности обуславливает малое содержание в этих породах легкорастворимых солей. Минерализация поверхностных вод происходит поэтому преимущественно за

Ионный сток с территории СССР

Бассейн моря	Площадь (в тыс. км ²)	Сток (в км ³)	Ионный сток (в млн. т)					Показатель ионного сто- ка (в т/км ² в год)	
			Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na+K ⁺	CO ₃ ⁺⁺	SO ₄ ⁺⁺		Cl ⁻
Северный Ледовитый океан									
Баренцова и Белого	1 000	345	4,41	1,5	3,09	9,93	6,72	2,38	28,03
Карского	6 100	1 166	13,92	3,62	6,93	27,75	8,76	4,9	65,88
Лаптевых, Восточно-Сибирского и Чукотского	4 600	882	11,60	3,41	7,94	20,46	7,88	12,0	63,29
Всего	11 700	2 394	29,93	8,53	17,96	58,14	23,36	19,28	157,20
Атлантический океан									
Балтийского	600	158	1,92	0,53	0,39	2,75	0,96	0,57	7,12
Черного и Азовского	1 200	158	8,16	1,52	1,75	13,47	3,85	2,00	30,75
Всего	1 800	316	10,08	2,05	2,14	16,22	4,81	2,57	37,87
Тихий океан									
Берингова, Охотского и Японского	3 200	850	7,16	2,85	3,52	13,03	8,58	3,58	38,72
Бессточный Арало-Каспийский бассейн									
Каспийского	2 900	305	13,83	2,81	3,64	21,06	14,73	3,72	59,79
Аральского	445	56	4,56	0,85	3,01	5,39	6,13	3,85	23,79
Всего	3 345	361	18,39	3,66	6,65	26,45	20,86	7,57	98,58— 103,58
Прочие бессточные районы									
1 500	48	—	—	—	—	—	—	—	15—20
Со всей территории СССР	20 045	3 921	65,6	17,1	30,3	113,8	57,6	33,0	332—337
									16,6—16,9

Средний ионный состав речной воды на территории СССР

Бассейн моря	Сумма ионов, мг/л	мг/л						мг/экв					
		Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺ +K ⁺	HCO ₃ [']	SO ₄ ^{''}	Cl [']	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺ +K ⁺	HCO ₃ [']	SO ₄ ^{''}	Cl [']
Северный Ледовитый океан													
Баренцова и Белого . . .	110,8	12,7	4,3	8,9	58,6	19,4	6,9	23,6	13,2	13,2	30,8	12,9	6,3
Каспийского	81,2	11,9	3,1	5,9	48,6	7,5	4,2	27,4	11,8	10,8	37,1	7,3	5,6
Лаптевых, Восточно-Си- бирского и Чукотского	106,1	13,1	3,9	9,0	57,6	8,9	13,6	23,7	11,5	14,8	28,9	6,8	14,3
Всего . . .	90,8	12,5	3,6	7,5	49,4	9,8	8,0	25,6	12,1	12,3	34,3	8,6	7,1
Атлантический океан													
Балтийского	63,1	12,2	3,4	2,5	35,4	6,0	3,6	30,9	14,1	5,0	32,3	12,0	5,7
Черного и Азовского .	282,9	51,6	9,6	11,1	173,5	24,4	12,7	33,9	10,4	5,7	38,3	6,9	4,8
Всего . . .	172,8	31,9	6,5	6,8	104,3	15,2	8,1	33,2	11,2	5,6	37,9	7,0	5,1
Тихий океан													
Берингова, Охотского и Японского	61,6	8,4	3,4	4,1	31,4	10,1	4,2	24,3	16,2	9,5	30,4	12,5	7,1
Бессточный Арало-Каспийский бассейн													
Каспийского	267,4	45,3	9,2	11,9	140,5	48,3	12,2	32,3	10,8	6,9	31,5	13,8	4,7
Аральского	524,3	81,0	15,0	54,0	195,3	110,0	69,0	27,2	8,3	14,5	21,5	15,5	13,0
Всего . . .	315,4	50,9	10,1	18,4	157,2	57,8	21,0	30,9	10,1	9,0	28,8	14,2	7,0
Всей территории СССР	110,9	16,7	4,4	7,7	59,0	14,7	8,4	27,7	12,0	10,3	32,0	10,1	7,9

счет труднорастворимых карбонатов кальция и магния, а также сравнительно труднорастворимого гипса. Вымывание этих солей является длительным процессом вследствие больших залежей осадочных пород, содержащих известняки, мергели, доломиты, сидериты, с одной стороны, а с другой, — вследствие поступления их в результате непрерывно протекающего процесса выветривания изверженных пород, продукты разрушения которых повсеместно рассеяны на земной поверхности (стр. 48). Все это способствует поддержанию характерной для большинства рек малой минерализации воды и преобладающего содержания в ней HCO_3' и Ca'' над остальными ионами.

Средняя величина минерализации речной воды для всех бассейнов, имеющих сток в океан с территории СССР, составляет 91,8 мг/л (при пересчете HCO_3' на CO_3'' — 65,0 мг/л), а для бессточных — 303,5 мг/л (при пересчете HCO_3' на CO_3'' — 231,6 мг/л). Для всей территории СССР в целом средняя величина минерализации речной воды составляет 111 мг/л (при пересчете HCO_3' на CO_3'' — 80,9 мг/л).

Небольшая средняя минерализация речных вод СССР всецело определяется низкой минерализацией вод, стекающих с громадных площадей бассейнов Северного Ледовитого и Тихого океанов, средняя минерализация воды которых 90,8 и 61,6 мг/л. В противоположность им бассейны Черного и особенно Аральского морей имеют большие величины средней минерализации воды (267,4 и 524,3 мг/л).

Сравним средние величины химического состава речных вод территории СССР со средним составом речных вод территорий других материков (табл. 52).

Таблица 52

Вынос солей с поверхности материков и средний состав речных вод (по Кларку)

Территория	Вынос ионов (в млн. т)	Показатель ионного стока т.км ²	Ионный сток, 1/10 экв							
			Ca''	Mg''	Na'	K'	CO ₃ ''	SO ₄ ''	Cl'	NO ₃ '
Северная Америка .	474	30,4	27,9	11,4	9,4	1,3	33,5	9,6	6,3	0,6
Южная Америка . .	200	19,4	33,1	7,5	7,7	1,7	38,4	5,7	5,6	0,3
Европа . .	300	38,7	35,9	6,1	5,8	2,2	39,4	7,3	2,9	0,4

Между средними величинами речных вод материков можно заметить большое сходство. Для вод территории СССР характерно небольшое преобладание SO_4'' , Cl' , Mg'' и, наоборот, несколько меньшее содержание HCO_3' и Ca'' . К среднему химическому составу речных вод СССР наиболее близка Северная Америка, условия формирования химического состава воды на территории которой в общих чертах сходны с СССР.

Таким образом, создаваемое химической индивидуальностью отдельных рек разнообразие в составе воды постепенно сглаживается при переходе к более крупным речным бассейнам и затем к еще большим территориям морских бассейнов и материков. Выведенные средние величины характеризуют химический состав воды, складывающийся в результате воздействия совокупности всех условий, определяющих его формирование на данной территории в данной естественно-исторической обстановке. Установившееся равновесие этих условий является более или менее устойчивым при данной обстановке, и, следовательно, средний химический состав речной воды для какой-либо части территории СССР есть нечто постоянное для определенного отрезка времени.

На относительное постоянство химического состава природных вод обратил внимание еще академик В. И. Вернадский: „Химический состав каждой индивидуальной природной воды может быть выражен для каждого химического элемента в предельных максимальных и минимальных числах, которые не смещаются в короткий срок исторического времени. Выведенные в связи с этим средние величины химического состава есть величины постоянные в пределах исторического времени“.

ГЛАВА VIII

ХИМИЯ ОЗЕРНЫХ ВОД

1. Особенности формирования химического состава воды озер

При рассмотрении химического состава подземных и речных вод уже отмечалась зависимость формирования их ионного состава от физико-географических условий; она полностью сохраняется и для озер. Химический состав воды озера тесно связан с составом воды притоков и питающих озеро подземных вод и, очевидно, генетически определяется всем комплексом климатических, гидрологических, гидрогеологических, почвенных, геологических и других условий, характеризующих бассейн водосбора озера. Несмотря на то, что озера питаются преимущественно впадающими в них реками, химический состав их воды может значительно отличаться от состава речной воды даже в пределах бассейна одного и того же озера. Например, р. Нура имеет минерализацию воды около 200—500 мг/л, в то время как вода оз. Тенгиз, в которое она впадает, обладает минерализацией в несколько десятков г/кг, а оз. Иссык-Куль, характеризующее минерализацией воды в 5—8 г/кг, имеет очень маломинерализованные горные притоки.

Причиной этого различия в составе воды и характере гидрохимического режима озер и рек являются особенности озера как водоема, из которых по сравнению с рекой прежде всего следует упомянуть замедленный водообмен и размер озера.

В отличие от реки озеро имеет замедленный сток, вследствие чего время пребывания воды в нем значительно дольше, чем в русле реки. Очевидно, это обстоятельство, при соответствующих климатических условиях, будет способствовать повышению минерализации воды (из-за испарения). Повышение минерализации в свою очередь может повлечь за собой и другие процессы, изменяющие состав воды: выпадение солей в осадок, усиление обмена ионов озерных вод с плами и пр. Следовательно, из-за этой основной особенности озера климатические условия влияют на химический состав озерной воды в гораздо большей степени, чем на состав речной воды.

Если озеро находится в зоне избыточного увлажнения, то превышение объема притока в озеро над величиной испарения с его поверхности создает сток из озера. В результате этого из озера непрерывно выносятся вносимые притоком растворенные вещества и в нем устанавливается минерализация, являющаяся по величине средней между минерализацией притоков, т. е. для данной зоны обычно небольшая.

Совершенно иное происходит в условиях скудного и недостаточного увлажнения — при засушливом климате. Вследствие превышения испарения над притоком сток из озера отсутствует, и в нем происходит аккумуляция солей, вносимых притоками. Происходящее в результате этого повышение минерализации воды будет зависеть от интенсивности испарения, соотношения объемов притока с размером озера, количества выпадающих в осадок солей, состава воды притоков, инфильтрации и от других условий.

Промежуточное положение занимают озера со стоком в отдельные сезоны года, обычно во время половодья. Они встречаются в районах недостаточного увлажнения. В результате периодического стока часть солей, вносимых притоком, выносятся из озера, а некоторая часть остается в нем. Однако непрерывного накопления солей в озере не происходит, так как с повышением минерализации воды озера растет и величина минерализации стока из него, и в результате в системе приток — озеро — сток устанавливается некоторое равновесие, определяющее минерализацию воды озера, которая будет выше минерализации воды притоков. Размер минерализации этих озер будет зависеть от интенсивности испарения, периодичности и продолжительности стока, отношения объема притока к объему водной массы озера и от некоторых других причин.

Следовательно, озера, в зависимости от наличия у них стока, подразделяются на имеющие постоянный сток — пресные, бессточные — соляные и озера с периодическим стоком, имеющие воду, промежуточную по величине минерализации.

Именно поэтому озера с высокой минерализацией воды встречаются только в областях с засушливым климатом, в районах же с большим увлажнением такие озера могут сущест-

зовать лишь как исключение — в результате специфических геологических условий (например, соляное озеро Старо-Русского курорта).

Важнейшим следствием замедленного водообмена озер является также более резкая неоднородность состава воды, главным образом по глубине. Это обстоятельство является одной из характернейших особенностей гидрохимического режима озера, отличающей его от реки.

Другой важной особенностью озера как водоема, сильно влияющей на состав его воды и гидрохимический режим, является размер озера. Большие озера прежде всего создают более сильную зарегулированность, количественно характеризуемую отношением объема водной массы озера к величине стока из него. В результате этого при большой водной массе озера по сравнению с притоком на составе воды озера мало сказываются сезонные изменения, происходящие с составом воды притоков, в то время как у малых озер, особенно при большой приточности, ионный режим в значительной мере напоминает режим, свойственный рекам. Это имеет существенное значение для минерализации воды озера, так как большие озера, аккумулируя маломинерализованные паводочные воды притоков, тем самым способствуют, при прочих равных условиях, поддержанию в течение года значительно меньшей минерализации воды, чем у малых озер. Этим широко пользуются при создании водохранилищ в засушливых областях.

Далее можно отметить, что увеличение зарегулированности озер способствует в пределах данной зоны большей однородности химического состава воды. Состав воды большого озера является средним составом вод значительной территории, в то время как у малых озер, особенно у озер, находящихся в засушливой зоне, химический состав воды, отражая местные условия малых водосборов, более разнообразен. Примером этого может служить разнообразие химического состава воды прудов в засушливых областях, где в пределах сравнительно небольшого района встречаются пруды, весьма различные по величине минерализации и ионному составу воды.

От размера и глубины озера зависит и прогреваемость воды, а продолжительность высоких летних температур воды в свою очередь определяет интенсивность биологических процессов, происходящих в озере; развитие последних имеет большое значение для гидрохимического режима, особенно газов и биогенных веществ. В небольших маломинерализованных и хорошо прогреваемых озерах с богато развитой жизнью биологический фактор является одним из важнейших в отношении особенностей гидрохимического режима озера. С увеличением размера озера, а также при увеличении минерализации воды роль биологического фактора уменьшается и основное

значение начинают приобретать физические и физико-химические процессы.

Таким образом, химический состав воды озер, так же как и рек, всецело зависит от окружающей среды, однако в отличие от последних морфологические особенности этого вида водоемов создают специфические черты химического состава воды и гидрохимического режима озер.

Поскольку минерализация воды является одной из важнейших характеристик озера, принято подразделять озера, в зависимости от ее величины, на три группы: пресные, сумма ионов воды которых не превышает 1 г/кг, солоноватые с минерализацией от 1 до 35 г/кг и соляные с минерализацией свыше 35 г/кг.

2. Пресные и солоноватые озера

Вещества, растворенные в воде пресных и солоноватых озер, так же как и рек, можно подразделить на пять групп: главные ионы, растворенные газы, биогенные вещества, микроэлементы и органические вещества. Из них наиболее изучены первые три группы.

Главнейшие ионы. Вода озер имеет весьма различную минерализацию и соответственно очень разнообразный ионный состав.

Приводимые в табл. 53 данные о составе воды некоторых озер СССР показывают, что даже в пределах нашей страны встречаются озера с чрезвычайно разнообразной минерализацией воды. Наряду с Онежским озером, обладающим почти дистиллированной водой (сумма ионов около 30 мг/л), можно встретить озера с насыщенной растворенными солями водой, как, например, оз. Кучук (Западная Сибирь), в котором минерализация воды достигает 260 г/кг. Разнообразен и ионный состав озер, и если в воде оз. Байкал, Ладожском и Онежском преобладающими ионами являются HCO_3^- и Ca^{2+} , то в воде оз. Кучук преобладают Cl^- и Na^+ , а в воде оз. Иссык-Куль — SO_4^{2-} и Na^+ .

В большинстве случаев пресные озера, при минерализации воды до 500 мг/л, относятся к гидрокарбонатно-кальциевым водам; при большей минерализации воды в пресных и солоноватых озерах начинает преобладать SO_4^{2-} или Cl^- , а среди катионов — Na^+ , реже Ca^{2+} и очень редко Mg^{2+} . Общей тенденцией является увеличение относительного содержания ионов Cl^- и Na^+ с повышением минерализации воды.

Вода в озере не является однородной по своему ионному составу, и степень этой неоднородности весьма неодинакова у разных озер. Неоднородность ионного состава создается, с одной стороны, впадением притоков (а также грунтовым питанием), а с другой, — влиянием биологических и биохимических процессов, протекающих в водной массе самого озера.

Химический состав воды некото

Озеро	Дата	мг/л					
		Ca''	Mg''	Na' + K'	HCO ₃ '	SO ₄ ''	Cl' + Br'
Байкал (поверхность)	21/VIII 1925	15,2	4,2	6,1	59,2	4,9	1,8
Байкал (глубина 1000 м)	—	15,2	4,4	4,9	58,6	4,4	2,0
Ладожское (поверхность)	—	7,1	1,9	8,6	40,2	2,5	7,7
Телецкое (поверхность)	—	12,4	2,1	1,73	48,6	2,8	0,8
Онежское	26/IX 1935	54,2	1,6	1,5	20,4	1,3	1,5
Севан	12/VIII 1928	33,9	55,9	77,3+21,4	414,7	16,9	62,9
Чудское	1/IX 1934	23,9	5,2	11,5	112,8	4,0	5,2
Валдайское	28/VIII 1946	29,1	3,3	3,5	100,6	4,3	4,2
Мичиган	—	26,2	8,26	4,74	58,3	7,1	2,72
Гурон	—	24,1	7,03	4,43	51,1	6,23	2,61
Эрио	—	31,2	7,65	6,54	59,5	13,1	8,77
Женевское	—	42,3	3,39	4,22	51,4	40,5	0,79
Цюрихское	—	41,1	7,2	5,1	72,9	11,1	0,83
Балатон (Венгрия)	—	45,3	65,7	48,2	197	110	15,2
Танганайка (Африка)	—	15—20	36—42	24—28	150—128	15—47	34—38
Балхаш	19/VIII 1941	25,1	164	694	443,8 + +48,9	893	574
Ута (США)	—	67	86	252	108	380	337
Иссык-Куль	—	114	294	1 475	240 г/кг	2 115	1 585
Луку-Сан (Румыния)	—	0,23	1,25	18,42	0,16	21,53	16,38
Гокхама (Иран)	—	1,9	1,9	96,9	—	3,4	154,3
Мертвое море (поверхность)	—	9,09	25,52	25,94	—	0,49	126,52+ +4,57
Мертвое море (глубина 300 м)	—	17,26	43,4	18,7	—	0,52	174,9+ +7,09
Таменгикаси (Чили)	—	0,03	1,73	108,6	6,2	26,5	143,9
Сакское	1/VIII 1931	1,0	5,43	35,7	0,24	7,62	61,3
Б. Богатое	—	0,21	19,2	97,3	1,92+0,72	95,2	137,8
Эбейты (Кулундинская степь)	12/VIII 1939	0,2	6,5	92,23	0,4	79,3	102,5
Кара-Богаз-Гол	—	0,29	19,9	81,2	—	46,9	142,5
Б. Солёное (США)	—	0,55	7,15	96,6	—	8,5	152,7
Кучук	29/VIII 1938	0,5	11,2	82,3	0,5	44,5	121,6

рых крупных озер земного шара

‰ экв						Сумма ионов (в мг/л)	Источник
Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺ + K ⁺	HCO ₃ [']	SO ₄ ^{''}	Cl ['] + Br [']		
28,1	13,0	8,9	43,3	4,5	2,2	91,4	А. Г. Франк-Каменецкий
29,2	13,9	6,9	43,2	4,1	2,7	89,5	То же
18,8	8,6	22,6	35,5	4,7	11,8	68	И. В. Молчанов
36,5	10,0	3,5	45,5	3,4	1,1	68,43	С. Г. Лепнева
26,3	16,3	7,4	41,3	3,7	5,0	30,2	И. В. Молчанов
8,0	21,7	20,3	38,2	1,9	9,9	662	С. Я. Лятти
28,6	10,3	11,0	44,5	1,9	3,6	162,6	А. А. Соколов
39,0	7,3	3,8	44,4	2,4	3,2	145,0	О. К. Соколова
30,1	15,6	4,3	44,7	3,5	1,8	107,32	Ф. Кларк
30,8	14,9	4,3	44,8	3,4	1,8	95,5	То же
33,8	11,5	4,7	39,5	5,4	5,1	127	"
41,1	5,4	3,5	33,3	16,3	0,4	142,6	"
36,1	10,4	3,5	45,3	4,3	0,4	138,23	"
12,0	28,6	9,4	35,4	12,3	2,3	481,4	"
1,4	15,6	33,0	10,3	21,5	18,2	2843,4	В. Д. Кошкин
7,9	16,9	25,2	8,6	18,8	22,6	1 230	Ф. Кларк
3,1	13,0	33,9	2,1	23,8	24,1	5 823	В. П. Матвеев
						г/кг	
0,7	6,0	43,3	0,3	24,5	25,2	57,97	Ф. Кларк
1,1	1,9	47,0	—	0,8	49,2	258,4	То же
6,3	29,0	14,7	—	0,1	48,3+1,6	192,13	"
8,3	34,5	6,1+1,1	—	0,1	49,0+0,9	261,87	"
0	1,5	48,5	2,1	5,7	42,2	286,96	"
1,8	11,6	37,8	0,2	4,2	45,6	111,29	Н. С. Курнаков
0,1	13,7	36,2	0,3	17,0	32,7	352	То же
0,1	5,9	44,0	0,1	18,1	31,8	281,13	"
0,2	16,1	33,7	—	9,8	40,2	280,8	В. С. Егоров
0,3	6,2	43,5	—	4,1	45,9	265,5	То же
0,3	10,5	39,2	0,4	10,6	39,3	260	Е. А. Разумовская

Очевидно, что неоднородность химического состава воды в озере будет зависеть от следующих условий: 1) разницы в химическом составе воды притоков и самого озера; 2) соотношения между водоносностью притоков и объемом озера; 3) температуры воды притоков и последовательности изменения температуры воды в самом озере, а в случае солонатовых озер — от минерализации воды притоков и озера. Последние два обстоятельства (температура и минерализация) будут определять условия перемешивания или возможность слоистого распределения вод притока в водной массе озера.

Большое значение имеет также форма озера. Наличие обособленных плесов способствует неоднородности в составе воды, отсутствие же их, при сильном к тому же ветровом воздействии, способствует хорошему перемешиванию и устранению неоднородности.

Примером образования резкой неоднородности в химическом составе воды большого озера под влиянием притока вследствие значительной разницы в их составе может служить опресняющее влияние р. Или на оз. Балхаш, имеющее вытянутую форму. Минерализация воды этого озера, изменяясь вследствие испарения, возрастает в четыре с лишним раза по мере удаления от устья реки к востоку (табл. 54). Однако в большинстве случаев неоднородность ионного состава воды в озерах бывает выражена значительно менее резко. Наибольшие различия в химическом составе воды озер наблюдаются в прибрежной зоне и в обособленных заливах и губах, особенно если в них впадают реки.

Таблица 54

Изменение ионного состава воды оз. Балхаш по его длине с запада на восток в июле—августе 1941 г. (в мг/л)
(по В. Д. Коншину)

CO_3''	HCO_3'	SO_4''	Cl'	Ca''	Mg''	$\text{Na}'+\text{K}'$	Сумма ионов
20,5	280,5	354	228	54,7	74	267	1 261
22,8	270,9	370	237	55,7	77	252	1 285
22,2	292,1	392	260	37,4	82	308	1 389
25,2	334,3	486	317	42,2	99	363	1 667
48,9	443,8	893	574	25,7	164	694	2 843
86,6	628,4	1 410	954	17,0	240	1 174	4 510
102,8	683,8	1 628	1 081	15,1	285	1 315	5 110
122,1	661,8	1 685	1 107	14,0	289	1 363	5 243

Сезонные изменения в ионном составе озерной воды вызываются главным образом соответствующими изменениями в составе воды впадающих притоков. Поэтому степень этих колебаний в значительной мере зависит от размера озера и его точности. Если озеро имеет большую водную массу и в него

впадают небольшие притоки, то сезонные изменения в составе озерной воды почти незаметны.

Естественно, что трудно ожидать каких-либо заметных отклонений в содержании главнейших ионов воды оз. Иссык-Куль, имеющего объем водной массы 1732 км^3 при объеме речного притока в озеро $4,06 \text{ км}^3$ в год. Наоборот, в небольших проточных озерах, особенно при значительной водоносности впадающих притоков, минеральный состав вод озера испытывает изменения, близкие к наблюдающимся у впадающих в него рек. То же самое происходит в больших озерах, имеющих большую приточность. Например, оз. Ильмень, в которое впадают крупные реки (рр. Ловать, Пола, Мста, Шелонь), имеет гидрохимический режим, во многом сходный с режимом своих притоков.

Иногда в озерах наблюдается неоднородность в ионном составе и по вертикали.

Из ионов основного солевого состава часто подвергаются стратификации HCO_3' и CO_3'' . При интенсивном фотосинтезе у поверхности, исчерпывающем все резервы двуокиси углерода, карбонатное равновесие сдвигается в сторону образования CO_3'' из HCO_3' (стр. 77). Однако количество CO_3'' при этом достигает лишь нескольких мг/л , и то лишь в поверхностных слоях, и не является устойчивым. Некоторое накопление CO_3'' обычно не выходит за пределы слоя температурного скачка и глубже, наряду с HCO_3' , присутствует CO_2 . В результате этого содержание HCO_3' становится несколько меньшим у поверхности. Так же как и другие ингредиенты, содержание HCO_3' часто увеличивается в результате подтока грунтовых вод.

Резкая стратификация нередко наблюдается в содержании железа, если оно присутствует в воде озера. Железо, выносимое в озеро притоками, будучи весьма нестойким в присутствии кислорода, быстро оседает на дно в виде гидроокиси, чему, повидимому, немало способствуют бактерии (стр. 86). При отсутствии кислорода и большом количестве CO_2 в придонных слоях озера, что часто наблюдается в достаточно глубоких озерах, железо переходит в раствор, распределяясь в придонных слоях воды. Имеются озера, в которых при содержании в поверхностных слоях сотых долей Fe мг/л оно возрастает в придонных слоях до $30\text{--}40 \text{ мг/л}$ (рис. 44). Значительную роль в резком повышении содержания железа в придонных слоях играет грунтовое питание, при котором вода подземных ключей растекается по дну, создавая резкую неравномерность в содержании железа.

Растворенные газы и величина pH. Из растворенных газов в озерной воде содержатся главным образом кислород, азот, двуокись углерода. Часто наблюдается также присутствие других газов, выделяющихся при разложении органических остатков в илу (сероводород, метан и др.).

Содержание растворенных газов в воде озер является значительно более неоднородным, чем содержание главных ионов. Кроме причин, влияющих на неоднородность ионного состава, это объясняется легкостью изменений в содержании растворенных газов под влиянием колебаний температуры воды и изменений, происходящих в самом озере вследствие биологических и биохимических процессов. Поэтому содержание растворенных газов в большинстве случаев неодинаково в отдельных частях озера и особенно на разных глубинах.

Режим растворенных газов в озерах весьма разнообразен и зависит от ряда условий, из которых, помимо климатических,

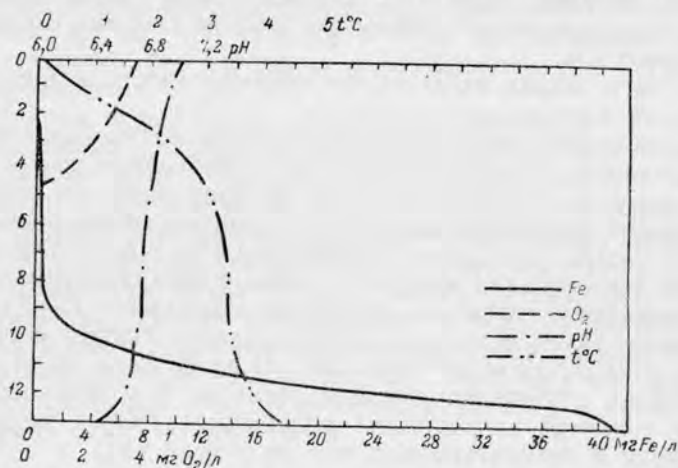


Рис. 44. Изменение содержания Fe, O₂, величин pH и температуры воды по вертикали в конце зимнего периода (5 апреля 1932 г.) в Белом озере (Косинские озера) (по В. С. Ивлеву).

особо следует выделить размер озера и интенсивность происходящих в нем биологических процессов.

В больших и глубоких озерах, по сравнению с мелкими, обычно наблюдаются более низкие температуры, значительно более короткий период высоких летних температур, менее интенсивные биологические процессы; поэтому содержание растворенных газов в течение года здесь зависит главным образом от изменений температуры воды. Следовательно, режим растворенного кислорода в этих озерах характеризуется наибольшим содержанием его зимой и наименьшим — летом, причем изменение содержания кислорода по глубинам всецело определяется распределением температуры воды. Примером режима кислорода в большом и глубоком озере с мало развитой жизнью может служить годичное содержание кислорода в Телецком озере, максимальная глубина которого достигает 325 м

(табл. 55). Хотя максимальное количество кислорода здесь наблюдается зимой, относительное его содержание в это время года из-за ледяного покрова бывает наименьшим.

Таблица 55

Колебания в содержании кислорода в воде Телецкого озера
(в мг/л) в течение года
(по С. Г. Лепневой)

Глубина (в м)	1931				1932		
	26/II	4/VI	14/VII	11/VIII	1/IX	7/X	13/V
0	12,77	12,61	11,77	7,91	9,94	10,44	11,92
5	12,29	12,72	11,72	9,21	—	10,42	11,87
10	11,81	12,39	11,68	9,33	9,41	10,36	11,63
20	11,67	12,57	11,83	10,58	10,47	10,64	11,89
50	12,14	12,49	11,95	10,69	11,35	—	11,90
100	11,43	12,40	11,09	10,74	11,76	11,96	11,74
200	11,44	—	11,68	10,21	11,72	11,63	11,79
300	11,18	12,09	11,89	10,93	11,48	11,36	11,67

Содержание CO_2 в глубоких озерах сравнительно мало изменяется в течение года, колеблясь в пределах 10—20 мг/л.

Иной характер носит режим растворенных газов в мелких, хорошо прогреваемых озерах с интенсивно протекающими биологическими процессами. Изменение содержания кислорода в результате сезонного колебания температуры воды затухает здесь влиянием биологических процессов. Летом содержание кислорода в поверхностных слоях мелких озер обычно выше нормального: интенсивно протекающий фотосинтез в воде поддерживает избыток кислорода. Хотя большого избытка кислорода при этом не наблюдается, так как излишнее количество его стремится удалиться в атмосферу, все же в верхних слоях часто доходит до 120—130% насыщения, а в отдельных случаях и до пересыщения (150—200%).

Зимой содержание кислорода в мелких озерах должно было бы повыситься из-за понижения температуры воды, но ледяной покров препятствует поступлению кислорода из атмосферы. Фотосинтез в это время года ослабевает, и в воде из-за непрерывного расходования кислорода на окисление органического вещества в воде и илу содержание кислорода резко падает. Падению содержания кислорода в этом случае часто способствует и поступление в озеро бедных кислородом грунтовых вод. В результате процент насыщения воды кислородом может уменьшиться до 20—30%, а нередко кислород полностью исчезает. В этом случае в воде часто появляется сероводород, выделяющийся из органического вещества при его распаде в отсутствие кислорода. Это пагубно отражается на рыбах, вызывая их гибель. К весне при малой высоте снегового

покрова в поверхностных слоях воды часто наблюдается увеличение кислорода за счет подледного фотосинтеза.

Характер изменения двуокиси углерода противоположен изменению кислорода. Весной, из-за поглощения CO_2 растениями, количество двуокиси углерода резко падает; летом в верхних слоях CO_2 обычно совершенно исчезает. Наоборот, зимой с ослаблением фотосинтеза в результате окисления органического вещества в воде и илу в озере начинает накапливаться двуокись углерода, выделение которой затруднено устанавливающимся ледяным покровом.

Поэтому в мелких озерах часто накапливается значительное количество CO_2 — до нескольких десятков мг/л. После вскрытия озера содержание CO_2 быстро падает.

Разобранные два случая режима растворенных газов, разумеется, далеко не исчерпывают многообразия существующих в озерах видов изменений содержания кислорода и двуокиси углерода, а дают лишь представление об условиях, влияющих на режим растворенных газов.

Изменение в озере температуры воды с глубиной затрудняет перемешивание слоев воды из-за их различной плотности. Это обстоятельство очень сильно отражается на указанной неоднородности содержания газов по глубинам. Их содержание зависит таким образом не только от разобранных выше обстоятельств, но и от характера изменения температуры воды на разных глубинах в течение года.

Очевидно, что весной и осенью при более или менее равных температурах на всех глубинах, когда в озере происходит наиболее легкое перемешивание слоев воды (так называемая весенняя и осенняя циркуляция), содержание O_2 и CO_2 на всех глубинах в той или иной мере выравнивается и зависит от температуры воды, при которой происходит эта циркуляция.

Летом при установлении стратификации температуры воды (понижение температуры от поверхности ко дну) в озерах, где биологические процессы слабы, содержание O_2 увеличивается соответственно понижению температуры, хотя процент насыщения несколько падает. Содержание CO_2 бывает незначительным во всей толще (несколько мг/л) и в поверхностных слоях часто совсем исчезает. Зимой в этих озерах соответственно повышению температуры воды ко дну содержание кислорода с глубиной несколько уменьшается, однако, несмотря на установление ледяного покрова, насыщение воды кислородом на всех глубинах не падает ниже 60—70%.

Совершенно противоположный характер распределения растворенных газов по глубинам наблюдается в мелких озерах с интенсивно протекающими биологическими процессами. Для них является типичным резкое падение O_2 с глубиной, а для некоторых и полное исчезновение его у дна (рис. 45) и, нао-

борот, малое содержание CO_2 или полное отсутствие его у поверхности при сильном возрастании ко дну.

Эта последовательность характерна не только для малых по площади озер, но и для больших, но мелких озер, как,

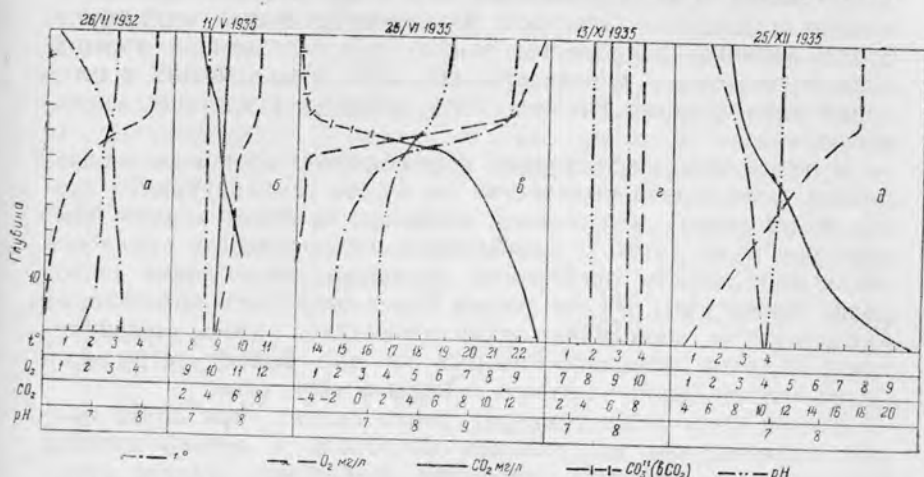


Рис. 45. Изменение O_2 , CO_2 , pH, CO_3'' и температуры воды в различные сезоны года в Белом озере (по С. И. Кузнецову).

например, Чудское озеро, в котором, по наблюдениям автора содержание газов летом резко меняется с глубиной (табл. 56).

Причиной подобного распределения кислорода является преобладание в слое выше температурного скачка процессов,

Таблица 56

Изменение содержания газов и величин pH для воды Чудского озера с глубиной (срединная часть в 10 км от берега, 4 июля 1934 г.)

Глубина, м	O_2		CO_2 мг/л	pH
	мг/л	% насы- щения		
0,4	10,08	104,4	нет	8,42
5,0	9,70	100,9	"	8,42
7,5	9,66	100,0	"	8,32
8,5	7,19	71,8	6,5	7,2
9,0	5,67	55,4	7,3	7,2

обогащающих воду кислородом, над процессами потребления, при хорошей к тому же аэрации. Глубина, до которой выделение кислорода в результате процессов фотосинтеза преобла-

дает над его потреблением на окислительные процессы, определяется положением компенсационной точки фотосинтеза, глубина которой, в свою очередь, зависит от прозрачности и температуры воды. Слой, лежащий выше этой точки, очевидно, будет насыщен кислородом или даже пересыщен им при достаточном освещении. Слой же, находящийся ниже этой точки, будет насыщен кислородом только при достаточной аэрации воды в результате перемешивания. При возникающей в штилевые погоды стратификации воды дефицит кислорода усиливается.

В результате затрудненной перемешиваемости воды и ослабления фотосинтеза количество O_2 в слое температурного скачка будет резко уменьшаться, несмотря на более низкую температуру воды летом и ослабленную интенсивность процессов жизнедеятельности организмов (меньшее потребление кислорода). Кроме того, в слое скачка будет возрастать потребление кислорода на окисление накапливающихся здесь органических веществ, оседание которых на дно бывает затруднено более значительной плотностью воды в этом слое.

В слое воды ниже температурного скачка, при почти полном прекращении поступления кислорода в летний период, окислительные процессы, наоборот, возрастают. Именно здесь, особенно в придонных слоях, накапливаются отмирающие организмы и интенсивно протекает биохимический процесс минерализации органического вещества. Для озер, богатых органической жизнью, кроме того, имеет большое значение потребление кислорода на окислительные процессы в самом илу, в результате чего в слое, непосредственно прилегающем к иловой толще, наблюдается резкая микростратификация химических ингредиентов. По данным Л. Л. Россолимо и экспериментам С. И. Кузнецова, в подобных озерах может происходить биохимическое потребление O_2 при окислении метановыми бактериями CH_4 и H_2 , выделяющихся из иловых толщ озера. Характерной чертой этих распространенных бактерий является то, что они могут жить при наличии органического вещества и при отсутствии CH_4 и H_2 (гетеротрофно). При наличии этих газов они переходят на автотрофное питание, используя при этом энергию окисления газов на построение органического вещества.

Двуокись углерода в этих озерах резко возрастает ко дну, а у поверхности присутствует лишь зимой. Летом же при достаточном освещении CO_2 целиком потребляется водными растениями. Резкая стратификация кислорода и CO_2 в летний и зимний периоды в небольших озерах видна из рис. 45. Уменьшению содержания O_2 и увеличению CO_2 в ряде случаев способствует наличие грунтового питания.

Содержание растворенных O_2 и CO_2 неоднородно в озере не только по глубинам, но меняется и в отдельных частях

его, особенно в плёсах и заливах. Различно также содержание этих газов у побережья, где более развита органическая жизнь.

Содержание растворенных газов находится в зависимости от интенсивности солнечной радиации, поэтому в изменении содержания как кислорода, так и двуокиси углерода наблюдается определенная периодичность, связанная со сменой дня и ночи и называемая суточным режимом (суточным ходом). Суточный режим растворенных газов в миниатюре повторяет их годичный цикл. В озерах с мало развитой органической жизнью суточные изменения в содержании газов следуют за

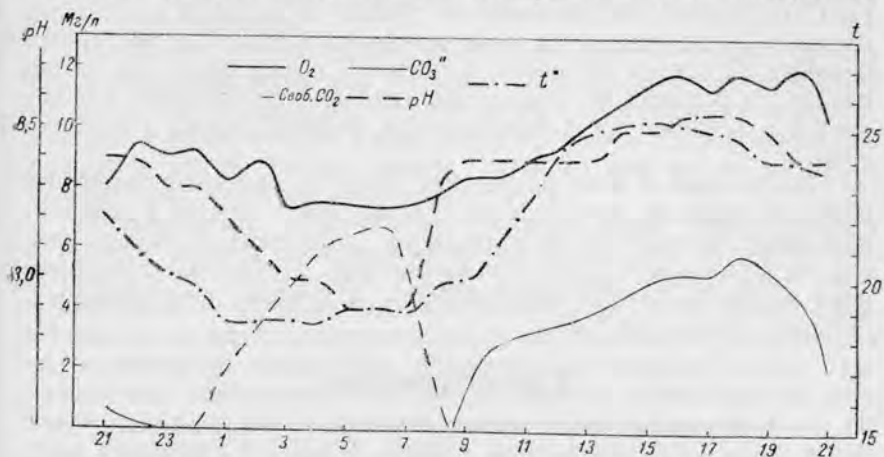


Рис. 46. Суточные изменения O_2 , CO_2 , CO_3'' , pH и температуры воды 14 июля 1934 г. в прибрежной зоне Чудского озера (с. Островцы).

изменениями температуры воды, т. е. днем содержание O_2 уменьшается, ночью увеличивается, хотя процент насыщения, наоборот, днем обычно бывает больше, чем ночью. В озерах же с интенсивно протекающими биологическими процессами днем наблюдается значительное повышение O_2 и падение CO_2 , а ночью — уменьшение O_2 и увеличение CO_2 (рис. 46). Суточный режим газов в верхних слоях озера выражен яснее, чем на глубинах, где он менее заметен.

Режим концентрации ионов водорода находится в тесной зависимости от режима CO_2 . Так же как и содержание CO_2 , величина pH неодинакова для различных глубин и изменяется в течение года и суток. Очевидно, что чем больше содержится CO_2 , тем больше будет концентрация ионов водорода и, следовательно, тем меньше будет величина pH. Примерные пределы изменения величин pH были указаны выше (стр. 68).

Биогенные вещества. Содержание биогенных веществ в озерах, а также основные особенности их режима в общих чер-

тах напоминают таковые для рек. В озерах, как и в реках, в результате протекающего процесса минерализации органического вещества наблюдается увеличение содержания NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ и P в зимний период. Наоборот, летом количество их уменьшается, особенно NO_3^- и NO_2^- , которые часто практически полностью потребляются ассимилирующими организмами.

В отличие от рек, в озерах при наличии термической стратификации сезонные изменения биогенных элементов протекают различно в верхних слоях воды и у дна. В нижних слоях озера из-за распада органических веществ у дна обогащение воды биогенными веществами происходит особенно интенсивно. При отсутствии перемешивания зимой и летом в придонных слоях озера наблюдается максимальное содержание биогенных веществ. В период весенней и осенней циркуляции оно резко падает. В верхних же слоях минимальное содержание наблюдается в течение продолжительного периода теплого времени года.

Присутствие в воде биогенных веществ связано с развитием жизни в водоеме, поэтому содержание их и режим в сильнейшей мере зависят от типа водоема, характера и интенсивности происходящих в нем биологических процессов. Особенно ярко выражен режим этих веществ в хорошо прогреваемых, богатых жизнью озерах.

3. Водохранилища

Особенности гидрохимического режима водохранилищ

Водохранилища — искусственные водоемы самых различных размеров — приобретают в настоящее время большое народно-хозяйственное значение. В настоящее время предусматривается создание большого количества прудов и водохранилищ в целях более рационального использования поверхностного стока для нужд народного хозяйства.

Водохранилища отличаются от прудов большими размерами, причем некоторые из них не уступают по величине большим естественным озерам, как например, Рыбинское водохранилище, Цимлянское и др. Происхождение их отражается на некоторых особенностях, из которых следует упомянуть обычно вытянутую форму, увеличение глубин сверху водохранилища к плотине и сохранение в верхней части водохранилища полупречного-полуозерного режима.

Водохранилища создаются с различными целями: в зоне избыточного увлажнения — главным образом для энергетики и транспорта, в зоне недостаточного и скудного увлажнения — преимущественно для орошения и водоснабжения. Большие водохранилища решают ряд комплексных проблем. Например, созданное при строительстве Волго-Донского канала им. В. И. Ленина Цимлянское водохранилище, решая карди-

нальные вопросы транспорта, разрешает и важнейшие проблемы орошения и обводнения огромных засушливых территорий, а также имеет серьезное значение в энергетическом отношении.

От химического состава воды зависит и ее качество, имеющее большое значение для практических целей (орошения, питьевого и технического водоснабжения), а также свойства ее, определяющие противокоррозийную устойчивость строительных сооружений, условия жизни рыб и многое другое. Особое значение приобретают гидрохимические особенности водоемов в засушливых областях. Игнорирование этого при сооружении и эксплуатации водоемов может повлечь за собой ухудшение качества воды и даже полную невозможность использования воды водохранилищ.

Водохранилища по своему гидрохимическому режиму близки к естественным водоемам — озерам. Характерной особенностью их является своеобразие первой фазы существования водохранилища и возможность управления водным и гидрохимическим режимом путем регулирования стока (а для малых водохранилищ и количеством забираемой воды).

Формирование химического состава воды водохранилищ в первый период их существования имеет ряд особенностей. В результате затопления новых площадей происходит смыв в водохранилище значительного количества растворимых органических веществ и неорганических продуктов, образующихся на поверхности земли при выветривании горных пород. При заполнении водохранилища затопляются значительные площади суши, представляющей леса, луга, пашни, болота. На этих площадях в первый период происходит отмирание и разложение растительности, развиваются процессы экстракции органических веществ из почв, торфа, листьев, древесины. Происходит формирование новых грунтов дна водохранилища, в процессе которого почвы вступают в интенсивное взаимодействие с газовым и ионным составом воды. Этот период первичного формирования химического состава воды, повидимому, для различных водохранилищ может протекать в различные промежутки времени (до нескольких лет), причем интенсивность этих процессов постепенно ослабевает и водохранилища приобретают свойственный им режим.

Наконец, что особенно важно, в водохранилищах, в связи с переходом от речного к озерному режиму, происходит резкое изменение гидрологических и биологических условий: устанавливается термическая стратификация толщи воды, повышается ее температура, усиливается испарение, увеличивается прозрачность, интенсифицируется развитие планктона, высшей водной растительности и пр.

Гидрохимический режим водохранилищ еще мало изучен, но вследствие указанных причин можно ожидать существенных изменений по сравнению с прежними условиями в реке.

Степень этих изменений будет зависеть от ряда условий, определяющихся как характером самого водохранилища, так и окружающей его средой. Точный учет возможных изменений представляет значительные трудности, и прогноз многих гидрохимических особенностей водохранилищ может быть осуществлен только в общей предварительной форме.

Минерализация воды. Если водохранилище создано в зоне избыточного увлажнения и, следовательно, имеет постоянный сток, то изменения в ионном составе его воды будут незначительны. В этом случае первое время будет происходить некоторое увеличение минерализации воды за счет вымывания содержащихся в почве солей. Однако эти изменения могут

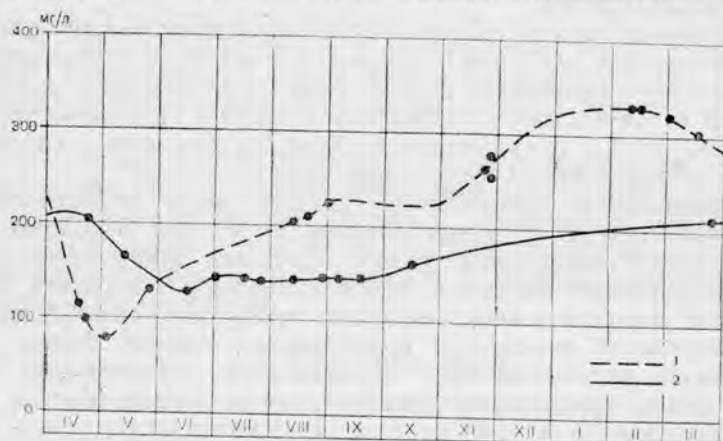


Рис. 47. Характер изменения минерализации воды р. Волги до и после создания Рыбинского водохранилища (по П. П. Воронкову).
1 — 1939–1940 гг., 2 — 1944–1945 гг.

быть мало заметны из-за более значительных перемен в режиме минерализации, которые произойдут при зарегулировании стока. В результате аккумуляции в водохранилище большого объема маломинерализованных паводковых вод сезонные изменения ионного состава воды будут происходить в более узких пределах, чем они были в реке до создания водохранилища. Подобное сглаживание внутригодовых изменений общей минерализации речной воды после создания водохранилища можно видеть на примере р. Волги после создания Рыбинского водохранилища (рис. 47).

Гораздо большие изменения минерализации воды могут происходить в водохранилищах, создаваемых в местности с засушливым климатом. Существенную роль при этом в первое время может иметь вымывание из почв и грунтов солей, которыми почвогрунты несравненно более богаты в этих климатических условиях. Но основное значение для изменения

минерализации воды в данных условиях будет иметь испарение, которое в условиях водохранилища сильно повышается из-за резкого увеличения водной поверхности по сравнению с рекой. Количество испарившейся воды зависит не только от площади водохранилища, но и от продолжительности пребывания воды в нем, что характеризуется временем заполнения водохранилища (отношением объема к притоку) и его коэффициентом регулирования (отношением расходной части к приходной).

Рассмотрим на простейшем примере роль испарения для водохранилища, создаваемого на реке. Если допустить для простоты рассуждения постоянство уровня в водохранилище, то для среднесуточного изменения минерализации воды должно быть справедливо следующее уравнение баланса растворенных солей:

$$C_{\text{пр}} \cdot V_{\text{пр}} = C_{\text{ст}} (V_{\text{пр}} + V_{\text{ос}} - V_{\text{ис}}),$$

откуда минерализация воды, вытекающей из водохранилища, будет равна

$$C_{\text{ст}} = C_{\text{пр}} \frac{V_{\text{пр}}}{V_{\text{пр}} + V_{\text{ос}} - V_{\text{ис}}}.$$

Если в условиях зоны недостаточного увлажнения $V_{\text{ис}} > V_{\text{ос}}$, то по мере продвижения через водохранилище минерализация речной воды повышается на величину отношения объемов воды, поступающей и вытекающей из него. Чем больше будет объем испаряющейся воды в водохранилище, тем выше поднимется минерализация воды в нем.

Из этого можно сделать следующие общие выводы:

1) чем больше будет объем водной массы водохранилища по отношению к объему притока, тем больше будет сказываться на минерализации воды испарение в условиях недостаточного увлажнения;

2) при равных объемах воды в водохранилищах и равном притоке повышение минерализации воды будет меньше у водохранилища с большими глубинами, так как поверхность, а следовательно и испарение будет у него меньше. При равных же водных поверхностях, но различных объемах, повышение минерализации будет меньшим у более глубокого водохранилища;

3) минерализация воды водохранилища, при равных величинах притока и размерах водохранилища, будет сильнее повышаться в более засушливых областях.

Очевидно, что наименее выгодные условия в отношении минерализации воды будут наблюдаться в засушливых областях у больших по площади, но мелких водоемах со сравнительно небольшим по отношению к объему водохранилища притоком воды. Такие водохранилища при достижении

$V_{ис} > V_{пр}$ не имеют поверхностного стока, и в них при слабой фильтрации будут накапливаться растворенные соли, в результате чего минерализация воды может существенно повыситься. Однако в засушливых местностях путем соответствующего подбора размеров водохранилищ и условий водообмена можно, при условии правильной эксплуатации, поддерживать минерализацию воды в водохранилищах в желаемых размерах. В местностях же с умеренно сухим климатом это достигается естественным стоком, который уносит значительную часть ионов, поддерживая тем самым минерализацию воды водохранилища, как это справедливо указывает Я. Ф. Плешков, на

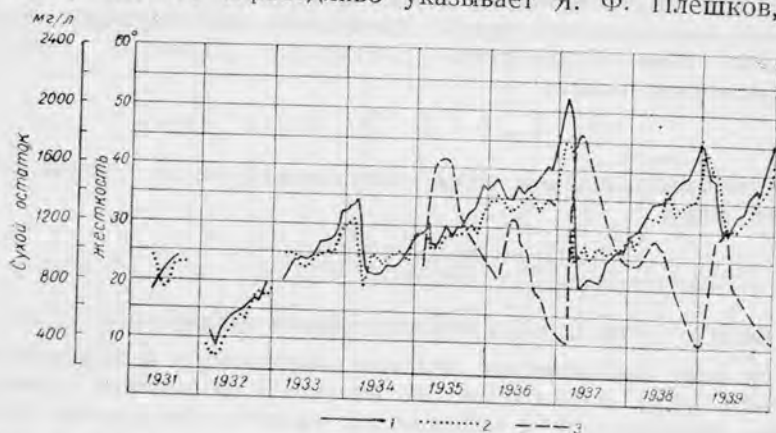


Рис. 48. Изменение жесткости (в градусах) и сухого остатка (в мг/л) в Карловском водохранилище (по Я. Ф. Плешкову)
1 — сухой остаток, 2 — жесткость, 3 — объем водохранилища.

определенном, свойственном данным условиям, предельном уровне.

На рис. 48 и 49 изображено изменение минерализации воды некоторых водохранилищ, величина которой поддерживается в определенных пределах в течение ряда лет.

Внутригодовые изменения минерализации воды водохранилищ в зоне недостаточного увлажнения, так же как и в зоне избыточного увлажнения, будут зависеть от степени влияния притока на массу воды водохранилища: чем больше это влияние, т. е. чем проточнее водохранилище, тем ближе колебания минерализации в водохранилище будут соответствовать режиму, наблюдающемуся в реке, и, наоборот, чем зарегулированное водохранилище, тем больше будут сглаживаться колебания минерализации по сравнению с рекой, питающей данное водохранилище.

Растворенные газы и биогенные вещества. В первый период существования водохранилищ в них поступает значи-

тельное количество органических веществ с затопленных площадей.

Это обстоятельство, а также процессы заилиения дна отражаются на содержании растворенных в воде газов. Изменению режима растворенных газов в водохранилище, по сравнению с рекой, в сильнейшей мере способствует также усиление в нем биологических процессов. Последнее связано с установлением озерного режима в водохранилище при замедлившемся течении и усилении прогревания верхних слоев воды.

В большинстве созданных водохранилищ замечается очень интенсивное и длительное цветение водорослей, покрывающих в штилевые дни поверхность водохранилищ зеленым ковром, как это наблюдается, например, на Рыбинском водохранилище.

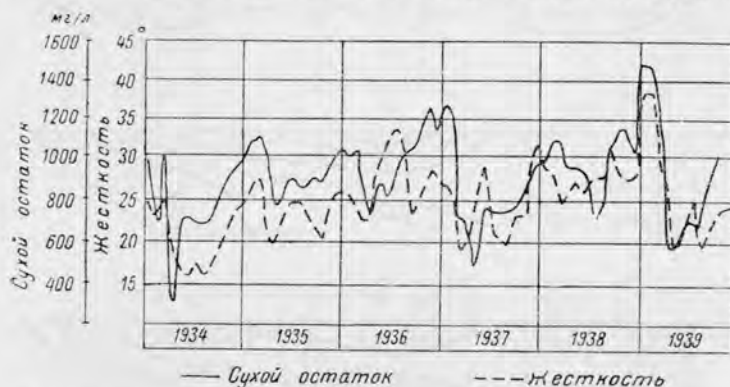


Рис. 49. Изменение жесткости (в градусах) и сухого остатка (мг/л) воды Луганского водохранилища (по Я. Ф. Плешкову).

В результате интенсивного развития фито- и зоопланктона режим растворенных газов (O_2 и CO_2) подвержен сильному воздействию организмов. В первый год создания водохранилищ из-за возрастающего потребления кислорода на окисление органических веществ может произойти резкое падение его содержания. Например, на Учнинском водохранилище в первый год его существования зимой наблюдалось даже появление сероводорода.

Уменьшение содержания кислорода во вновь созданном водохранилище будет зависеть не только от количества органических веществ, но и от размера водохранилища, а также от содержания растворенных газов в питающих водохранилище притоках и грунтовых водах.

Очевидно, что в менее благоприятном положении по содержанию кислорода находятся более мелкие водохранилища, особенно если они питаются реками с малым содержанием кислорода (текущие с заболоченных водосборов, загрязняемые

сточными и промышленными водами или обескислороженными грунтовыми водами). Более крупные водохранилища, особенно имеющие значительные глубины, могут отличаться более благоприятным кислородным режимом. Например, в Рыбинском водохранилище, несмотря на сравнительно малые глубины, низкое содержание кислорода в его отдельных притоках и обилие органического вещества, даже в зимних условиях подо льдом не наблюдалось понижения содержания кислорода менее 40% насыщения (рис. 50). То же самое наблюдается и в Цимлянском

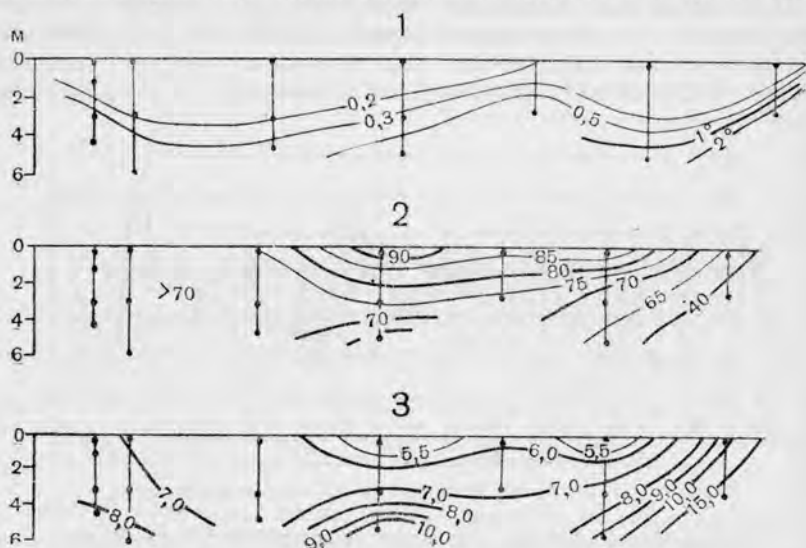


Рис. 50. Изменение температуры воды (1), насыщенности ее O_2 (2) и содержания CO_2 (3) зимой 1946/47 г. по ширине Рыбинского водохранилища (по П. П. Воронкову).

водохранилище, в котором зимой 1952/1953 г. наблюдался достаточно высокий процент насыщения воды кислородом.

Однако имевшие место зимой 1939 и 1940 гг. заморы рыб в среднем течении р. Волги при их повторении могут создать весьма низкое содержание кислорода в будущих Куйбышевском и Сталинградском водохранилищах. Низкое содержание кислорода в волжской воде в эти годы, по Б. А. Скопинцеву, объясняется маловодностью зимних периодов, вследствие чего в питании реки принимала участие большая, чем обычно, доля подземных обескислороженных вод глубинного происхождения. Все же малый объем притока зимой по сравнению с объемом новых волжских гигантских водохранилищ, повидимому, ограничит падение содержания кислорода даже в маловодные годы. В безледный период содержание кислорода в водохранилищах близко к нормальному (рис. 51).

Фотосинтетическая деятельность обильного планктона способствует летом, а в отдельных случаях и весной, пересыщению воды кислородом в верхних слоях. Интенсивное потребление кислорода организмами в нижних горизонтах создает даже

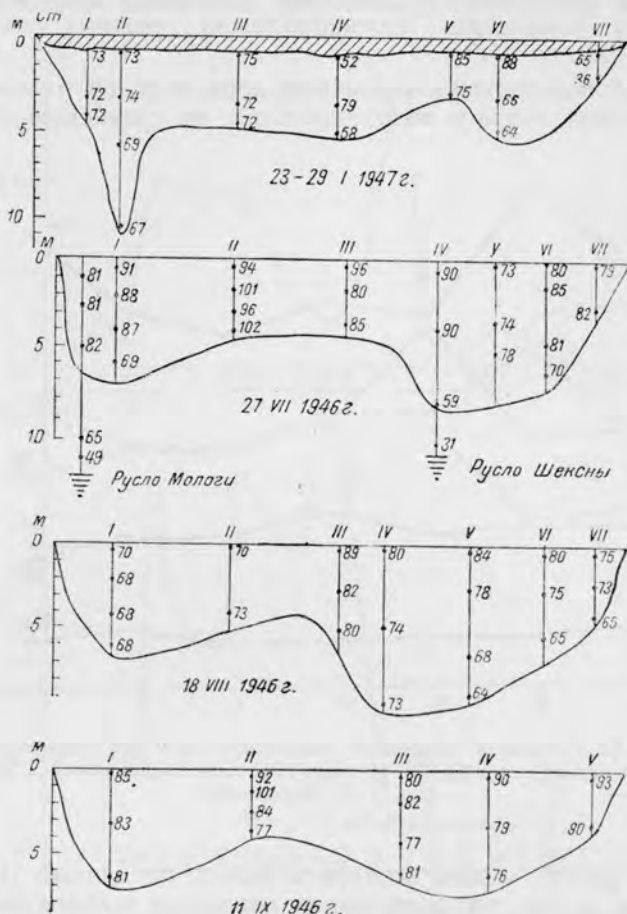


Рис. 51. Изменение насыщенности кислородом воды Рыбинского водохранилища по разрезу Молога—Измайлово в 1946/47 г. (по П. П. Воронкову).

летом дефицит кислорода. Это хорошо можно проследить на примере изменения содержания кислорода в Рыбинском водохранилище, в поверхностных слоях которого процент насыщения воды кислородом в течение суток в августе колебался, по наблюдениям П. П. Воронкова, в пределах 150—200‰, в то время как на глубине 8,5 м он составлял около 60‰.

(рис. 52). Весьма примечательны при этом очень высокие величины рН — свыше 10.

В остальных чертах режим растворенного кислорода в водохранилищах весьма напоминает режим его в озерах.

Режим растворенной двуокиси углерода, как всегда, по характеру изменений противоположен режиму кислорода (см. рис. 50).

Кратко характеризуя изменения, происходящие в содержании растворенных газов в водохранилище, по сравнению с питаю-

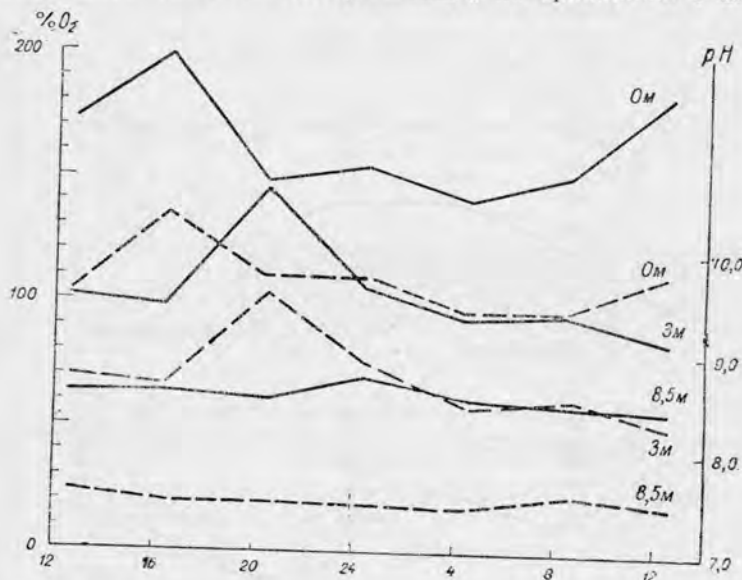


Рис. 52. Суточные изменения насыщения O₂ и pH воды Рыбинского водохранилища 10—11 июля 1947 г. на глубинах 0,3 и 8,5 м (по П. П. Воронкову).

— % O₂, — — — pH.

щей его рекой, можно повторить вывод, сделанный П. П. Воронковым, о том, что содержание кислорода в водохранилищах летом обычно будет более высоким, чем в реке, а зимой — более низким, в то время как содержание CO₂, наоборот, летом в реке будет выше, чем в водохранилище, а зимой — ниже. Это наблюдающееся в большинстве случаев положение является естественным следствием возрастающего влияния биологических процессов в водохранилище. Однако нередки случаи, когда при весеннем подледном фотосинтезе, при отсутствии снега в поверхностных слоях водохранилищ, наблюдается даже пересыщение воды кислородом. Наблюдаются также и случаи отсутствия кислорода зимой в притоках, впадающих в водохранилище, например в р. Мологе.

Интенсивное развитие планктона в водохранилищах отражается на содержании и режиме биогенных веществ. Характерными чертами их режима является резкое падение содержания NO_3^- и P в вегетационный период и повышение его с наступлением зимы (рис. 53). Размер понижения их содер-

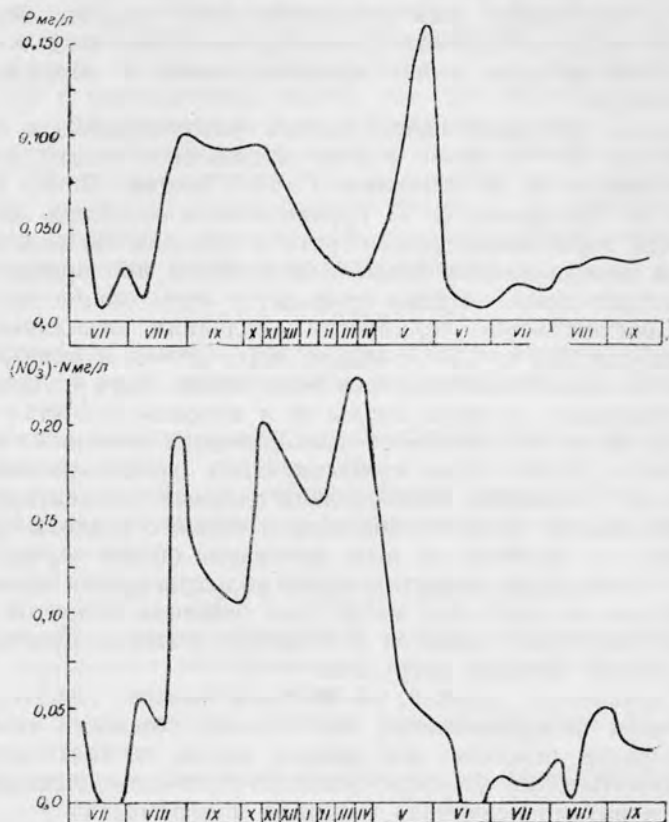


Рис. 53. Изменение содержания фосфатов и нитратов (в mg/l) в слое 0—1 м Рыбинского водохранилища, в 2 км от бывш. г. Молога в 1946/47 г. (по П. П. Воронкову).

жения будет зависеть от ряда причин. В водохранилищах с богато развитым планктоном уже с июня содержание NO_3^- может быть близким к нулю. Менее резким бывает падение фосфора, содержание которого обычно не лимитирует развитие планктона. Зимой в результате регенерации NO_3^- и P из органических остатков наблюдается повышение в содержании этих ингредиентов. Следовательно, общие закономерности

изменения их режима в водохранилище, по сравнению с рекой, оказываются примерно теми же, что и для растворенных газов.

Прогнозы химического состава воды водохранилищ

Большое практическое значение водохранилищ заставляет, наряду с изучением уже существующих, уделять основное внимание вопросам прогноза химического состава воды и гидрохимического режима вновь проектируемых и сооружаемых водохранилищ.

Вопросы прогнозирования начали разрабатываться только в последние 10—15 лет, и в этом направлении много ценного внесли работы Н. М. Бочкова, Г. И. Попова, П. П. Воронкова, Я. Ф. Плешкова, В. Т. Турчановича и др. Здесь не представляется возможным рассмотреть в деталях полный расчет прогноза минерализации воды, выполняемый при проектировании водохранилища, поэтому приводятся лишь общие его принципы. Соответственно техническим заданиям отдельные стороны расчета для каждого конкретного случая изменяются.

Прогноз химического состава воды может быть осуществлен двумя приемами: методом аналогий и методом расчета.

Метод аналогий основан на использовании сведений о гидрохимическом режиме уже существующих водохранилищ, находящихся в условиях, сравнительно сходных с проектируемым водохранилищем. Конечно, подыскать полного аналога вряд ли возможно, но наметить на этом основании общие черты химического облика воды проектируемого водохранилища возможно.

Особенно полезен этот метод для решения вопросов о режиме растворенных газов и биогенных веществ, прогноз которых другим методом затруднен.

При сравнении условий, от которых зависит гидрохимический режим водохранилища, необходимо обращать внимание на следующие, основные для данных целей, обстоятельства:

1) климатические условия, особенно количество выпадающих осадков и размер испарения с водной поверхности;

2) состав почвогрунтов, главным образом наличие в них легкорастворимых солей;

3) морфометрия водохранилищ — размеры (объем, поверхность, средняя глубина, форма, площадь водосбора);

4) характеристика водообмена — период опорожнения (отношение объема водохранилища к величине притока), коэффициент регулирования (отношение объемов расходной части водного баланса к приходной) и пр.;

5) гидрогеологические условия (происхождение и химический состав грунтовых вод, водопроницаемость пород, наклон водоносных пластов и др.);

6) наличие на затопляемой площади растительности, бытовых загрязнений, заболоченных площадей и др.

Как видно, данный метод прогноза является скорее качественным, чем количественным. Применять его можно при достаточно ясном представлении степени влияния того или иного фактора на условия формирования химического состава природных вод.

Второй прием прогноза — метод расчета — применим преимущественно к общей минерализации воды и содержанию отдельных ионов. Основой расчета по данному методу является водно-солевой баланс водохранилища, т. е. количественный учет воды и растворенных солей, тем или иным путем поступающих в водохранилище и расходуемых из него.

Очевидно, что общее количество поступающих в водохранилище ионов должно равняться количеству расходуемых им, учитывая при этом и некоторую разность (с отрицательным или положительным знаком), на которую может изменяться общее содержание ионов в водохранилище

$$G_{\text{поступил}} = G_{\text{теряем}} \pm \Delta G.$$

Практически удобно выражать общее количество ионов в растворе в виде произведения концентрации (C) на общий объем воды (V).

Учитывая элементы прихода-расходной части баланса водохранилища, можно считать, что по прошествии некоторого периода времени (T) количество ионов, находящееся в водохранилище, будет являться в основном результирующим следующих величин:

$$V_T C_T = V_0 C_0 + V_p C_p + V_r C_r - V_c C_c,$$

где V_0 — объем водохранилища в начале расчетного периода;

C_0 — величина минерализации воды водохранилища в начале расчетного периода;

V_p — объем речного притока в водохранилище за данный период;

C_p — средняя величина минерализации воды речного притока за данный период;

V_r — объем притока грунтовых вод за данный период;

C_r — средняя величина минерализации грунтовых вод за данный период;

V_c — объем стока из водохранилища (речной сток, фильтрация, искусственный забор воды) за данный период;

C_c — средняя величина минерализации воды, вытекающей из водохранилища (а также фильтрующейся и взятой при водопользовании) за данный период.

C_c при достаточно коротких расчетных периодах приближенно можно принять как среднеарифметическое между начальной и конечной минерализацией водохранилища, т. е.

$$C_c = \frac{C_0 + C_T}{2},$$

где C_t — величина минерализации воды водохранилища в конце расчетного периода, т. е. через время T .

Величина V_T зависит от водного баланса водохранилища и поэтому равна

$$V_T = V_o + V_p + V_r - V_c - U.$$

В этом уравнении U — объем воды, испаряющейся за данный период с водной поверхности водохранилища, за вычетом осадков, выпадающих за это же время на зеркало водохранилища. При изменяющемся объеме водохранилища величина испарения изменяется соответственно (но не прямо пропорционально) изменению поверхности водохранилища.

Для определения величины минерализации воды (или содержания отдельных компонентов ионного состава) через время T , подставив в вышеприведенную формулу значение величины C_c и решив уравнение относительно C_t , получим

$$C_t = \frac{V_o C_o + V_p C_p + V_r C_r - 0.5 V_c C_o}{V_T - 0.5 V_c}.$$

Все величины минерализации выражены в мг/л, а объемы воды — в литрах.

При расчетах для условий годового периода следует учитывать объемы воды и соли, переходящие в лед и затем выделяющиеся из него весной. Для этого в числитель вышеприведенной формулы надо включить следующие величины: $V_{лг} C_{лг} - V_{л} C_{л}$, причем минерализация льда и воды, образовавшейся при ледотаянии, на основании исследований Рыбинского водохранилища П. П. Воронковым, предложившим вводить в расчет эти факторы, принимается равной 0,2 от минерализации воды водохранилища в момент ледообразования. В знаменатель данной формулы одновременно включаются объемы $V_{лг} - V_{л}$.

Отметим некоторые существенные обстоятельства, характеризующие приемы прогноза минерализации воды путем составления водно-солевого баланса.

1) Если ведется прогноз для реально существующего водохранилища, то следует возможно точнее определить величину начальной минерализации — C_o .

При малом размере водохранилища и хорошем ветровом перемешивании воды в нем можно допустить принятие величины C_o на основании анализа одной пробы воды, взятой в средней части водохранилища.

Однако часто в водохранилищах наблюдается неоднородность химического состава воды, особенно в зимний период подо льдом. Она создается под влиянием приточности (при различии температуры воды), грунтового питания и особенно

при наличии глубинной части в водохранилище и вытянутой его формы.

Для подсчета C_0 при неоднородном составе воды водохранилища необходимо иметь данные о содержании рассчитываемого ингредиента (или величине минерализации) в отдельных частях водохранилища по разным глубинам. Тогда для каждого более или менее однородного участка водохранилища составляется кривая изменения содержания данного ингредиента с глубиной и по ней определяется его среднее содержание для определенного интервала глубин. При наличии термической слоистости для каждого из интервалов глубин находится по кривой среднее содержание в зависимости от сложности кривой (как минимум для трех слоев: выше температурного скачка, посередине его и ниже его).

Найденная средняя величина умножается на объем данного слоя, вычисленный по батиметрической карте, в результате чего получается количество данного ингредиента в объеме данного слоя определенной части водохранилища. При суммировании найденных количеств по слоям и частям водохранилища получается общее количество данного ингредиента во всем водохранилище. Разделив эту величину на объем водохранилища, получим среднюю величину содержания данного ингредиента для всего водохранилища в целом.

Таким образом среднее содержание данного ингредиента в столбе воды от поверхности до дна можно найти по формуле смешения

$$C_{\text{ср}} = \frac{C_1 h_1 + C_2 h_2 + C_3 h_3 + \dots}{h_1 + h_2 + h_3 + \dots},$$

где $C_1, C_2, C_3 \dots$ — среднее содержание ингредиента (в мг/л) в соответствующих слоях, объем которых $h_1, h_2, h_3 \dots$.

2. Средняя величина минерализации (или отдельных ингредиентов ионного состава) воды речного притока — C_p может быть взята без ущерба для точности расчета на основании лишь одной пробы воды — только при кратковременном расчетном периоде, во время которого не происходило существенных изменений в уровнях воды реки. В противном случае необходимо иметь несколько анализов воды и на их основе подсчитать величину ионного стока за данный промежуток времени.

Для этого по имеющимся анализам воды вычисляют величину ионного стока за сутки по каждому из имеющихся анализов и, нанеся эти точки на график зависимости величины ионного стока от времени, проводят кривую, корректируя ее изменение ходом расходов воды. Снимают с графика среднесуточные или среднедекадные величины ионного стока и вы-

числяют по ним общую величину ионного стока за период T . Деление полученной величины на общий объем стока за данный период даст среднюю минерализацию воды притока, т. е. величину C_p . При наличии нескольких притоков ионный сток вычисляется для каждого в отдельности.

3) Из других неучтенных элементов водно-солевого баланса следует еще упомянуть влияние эоловых осадков (жидких атмосферных осадков и пыли). При некоторых условиях (в засушливых районах с солончаковыми почвами или вблизи морского побережья) они могут существенно влиять на осолонение водохранилища. Кроме того, при значительной минерализации воды (свыше 1000 мг/л) и большом содержании HCO_3^- и Ca^{++} может происходить осаждение из воды солей, главным образом CaCO_3 .

4) При прогнозе минерализации воды методом водно-солевого баланса следует рассматривать три основных периода: а) наполнения водохранилища (обычно один, реже два весенних сезона); б) достижения устойчивого гидрохимического режима с предельной минерализацией (до 3—5 лет); в) регулярной эксплуатации водохранилища (длится неопределенно долгое время). Величины стока берутся обычно для средних по водности годов, однако целесообразно одновременно производить расчет и по маловодным годам, предусматривая тем самым возможность наихудших условий.

5) В зависимости от целей прогноза и полноты имеющихся материалов за расчетный период берут декаду, месяц, сезон, реже (при ориентировочном многолетнем подсчете) год или, независимо от календарного срока, период наполнения водохранилища. Чем меньше срок расчетного периода, тем точнее расчет. Применяя формулу водно-солевого баланса, рассчитывают последовательно по расчетным периодам величину C_t . При переходе от одного расчетного периода к другому (за время T) за начальную минерализацию (C_0) берется конечная минерализация предыдущего периода, а за начальный объем водохранилища (V_0) — конечный объем его за предыдущий расчетный период.

Изложенный выше общепринятый при прогнозе расчет минерализации воды водохранилища на основе водно-солевого баланса исходит из предположения, что во время расчетного периода (T) происходит полное перемешивание воды во всем объеме водохранилища. На основании этого величину C_0 относят ко всему водоему. Фактически же в природе такое перемешивание может происходить только в небольших, хорошо перемешиваемых ветром водоемах, при отсутствии притока или, наоборот, при очень сильном воздействии речного притока. При сильно вытянутом водохранилище, какие обычно создаются при постройке плотины на реках, отсутствие достаточного перемешивания в отдельных частях его вполне ве-

роятно и подтверждается наблюдениями на Рыбинском и Цимлянском водохранилищах.

Для уменьшения погрешности, возникающей при этом предположении, Н. М. Бочков предложил вводить в расчет поправочную величину, названную им коэффициентом регенерации. Этот коэффициент он вычисляет на основании фактически наблюдающихся соотношений величин средней минерализации воды уже существующих водохранилищ и величин минерализации воды в конце расчетного периода.

Для точных расчетов представляется целесообразным учитывать динамику происходящего процесса вытеснения воды водохранилища водой притока. Наиболее правильным решением этой задачи представляется моделирование процесса смены воды в водохранилище и определение при этом процента остающейся „старой“ воды через определенный промежуток времени. Менее точным решением этого вопроса может быть подразделение водохранилища на несколько участков, соответственно их морфометрическим особенностям. Расчет в этом случае должен вестись путем последовательного перехода от верхних участков к нижним, причем, в зависимости от степени проточности водохранилища (объема поступающей воды притока по отношению к объему водохранилища) и морфометрии участка, следует принимать смешение „старой“ воды с „новой“ водой в отношении от 1:3 до 1:1, т. е. от 25% остающейся старой воды до 50% за расчетный период, равный периоду наполнения данного участка.

При эксплуатации водохранилищ важнейшей задачей является сохранение в течение продолжительного времени хорошего качества воды не только в санитарном отношении, но и в отношении ее минерализации.

Для сохранения наименьшей минерализации воды в водохранилище необходимо его наполнение производить в весенний период, когда поверхностные воды наименее минерализованы, и, наоборот, возможно полнее опоражнивать водохранилище в конце зимы, когда вода в нем наиболее минерализована. Учитывая при этом возможность вертикальной стратификации воды с наиболее минерализованной водой на глубине (подток грунтовых вод, старая вода водохранилища), при проектировании водохранилищ необходимо предусматривать устройства, позволяющие выпускать воду из нижних слоев водохранилищ.

Вместе с тем очевидно, что воду в объеме всего водохранилища выпустить перед паводком невозможно по ряду технических причин. Этот несрабатываемый при эксплуатации объем называется мертвым объемом водохранилища. Для технической эксплуатации водохранилищ наличие такого мертвого объема является необходимым, но для улучшения качества воды желательно максимальное уменьшение мертвого объема водохранилища. Для улучшения качества воды при сооружении

водохранилища принимаются предупредительные меры, как, например, вырубка деревьев, кустарников (это имеет значение и для навигации), снятие почвенного слоя и пр. При эксплуатации водохранилищ также должны приниматься меры для охраны их от загрязнения, которое особенно опасно при больших размерах водохранилищ.

4. Соляные озера

Общие сведения

В соляных, или иначе минеральных, озерах содержание ионов обычно близко к насыщению, и дальнейшее его повышение влечет за собой кристаллизацию, или, как принято называть „садку“ солей. Этот процесс в минеральных озерах протекает весьма сложно. Для его понимания и решения ряда вопросов садки солей прибегают к специальным физико-химическим диаграммам растворимости.

Ионный состав минеральных озер, так же как и пресных и солоноватых, представлен главным образом ионами Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} , концентрация которых, однако, гораздо больше, чем в пресных и солоноватых озерах. По соотношению между ионами, а также по их абсолютным количествам встречаются озера самого различного состава. Помимо основных восьми ионов, являющихся главной составной частью солевого состава, в ряде случаев присутствуют и небольшие количества Br^- , BO_3^{3-} (оз. Индер) и некоторых других элементов рассеяния.

Озеро, вода которого достигла концентрации ионов, достаточной для выпадения солей, называется самосадочным. При кристаллизации выделяются в первую очередь наименее растворимые соли, причем большей частью кристаллизуется одновременно несколько солей в определенных, зависящих от равновесия, соотношениях.

Вода озера, представляющая собою насыщенный раствор солей (при очень большой концентрации), называется рассолом, или рапой. Если озеро в течение всего года сохраняет поверхностную рапу, то оно называется рапным. Озеро, у которого поверхностная рапа сохраняется только в течение влажного периода года, а летом частично или полностью пересыхает, обнажая донные отложения, называется сухим озером.

Температурный режим минеральных озер весьма своеобразен, и рапа многих из них меняет температуру в течение года в пределах от -20° до $+20^\circ$ и в отдельных случаях до $+50^\circ$. Большинство минеральных озер замерзает при температурах от -16° до -21° .

Ионный состав рапы в минеральных озерах подвергается непрерывным изменениям, происходящим под влиянием смены гидрометеорологических условий.

Эти изменения по продолжительности их действия можно разделить на постоянные (метаморфизирующие, о которых подробнее будет сказано ниже), циклические (протекающие при изменении метеорологических условий в различные сезоны года) и периодические (вызванные временными колебаниями климата).

При циклических изменениях наименьшей концентрации рапа достигает ранней весной, а максимальной — в конце лета. С наступлением осени рапа, разбавленная осадками, растворяет значительную часть выпавших за лето солей. Характерно, что при этом рапа не достигает предела насыщения, а остается слегка ненасыщенной, в то время как летом при выпадении солей она бывает слегка пересыщенной. Эти явления способствуют созданию метастабильных равновесий (стр. 231).

Летом наблюдается выпадение тех солей, растворимость которых сравнительно мало меняется с температурой (например, NaCl). Однако есть озера, где кристаллизация солей наблюдается зимой, так как растворимость некоторых солей (например, мирабилита) сильно меняется с температурой. Встречаются также озера, в которых летом происходит выпадение одних солей, растворяющихся затем осенью, а зимой — садка других. В результате годичных изменений, определяющих выпадение и растворение солей, в озере протекает замкнутый цикл обратимого процесса. Случается, однако, что часть солей остается нерастворенной и цикл не замыкается полностью.

При сравнительно небольшом числе главнейших ионов, составляющих минеральный состав рапы, в различных физических условиях может выделяться значительное количество различных солей, которые различаются между собой, во-первых, наличием молекул кристаллизационной воды, а во-вторых, образованием двойных и смешанных солей с несколькими катионами. Число таких солей (минералов) весьма значительно; главнейшие из них следующие:

Галит	NaCl	Гексагидрит	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$
Гидрогалит	$NaCl \cdot 2H_2O$	Эпсомит	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$
Карналит	$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$	Астраханит	$Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$
Кайнит	$KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$	Гипс	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
Бишофит	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	Моногидрат	$Na_2CO_3 \cdot H_2O$
Тахидрат	$CaCl_2 \cdot 2MgCl_2 \cdot 12H_2O$	Сода	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$
Тенардит	Na_2SO_4	Бикарбонат натрия	$NaHCO_3$
Мирабилит	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	Трона	$Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$
Кизерит	$MgSO_4 \cdot H_2O$		

Выпавшие из рапы минералы по генезису и морфологии разделяются на новосадку, старосадку и корневую соль. Новосадкой называется соль, выделяющаяся в течение данного года, т. е. свежееосажденная. Она оседает еще незакрепленным рыхлым слоем на дно или может частично выбрасываться волнами, образуя вдоль побережья валы соли. Осевшая на дно

новосадка при изменении физических условий может вновь перейти в раствор. При прогрессирующем осолонении озера или после засушливого лета часть новосадки уплотняется и переходит в старосадку, образующую отдельные линзы или слои на дне озера. При дальнейшей перекристаллизации первоначально выпавших минералов старосадка переходит в пласты корневой соли.

На дне озера при постепенной эволюции химического состава рапы образуются слои корневой соли различных минералов, накапливающихся в виде пластов, иной раз значительной мощности. С течением времени смена климатических условий может создать частичное растворение соли или образование на ее пластах слоев ила, чередующегося с отложениями солей. Нередко сухие соли развеиваются ветром.

Указанная выше зависимость минерализации воды озер от физико-географических условий, особенно от климата, определяет географическую зональность распространения соляных озер по земной поверхности.

По А. И. Дзэнс-Литовскому, зона минеральных озер в СССР занимает южную зону степей, полупустынь и пустынь и тянется на огромном протяжении — от нижнего Дуная на западе до Тихого океана на Дальнем Востоке. От устья Дуная она тянется узкой полосой по Азово-Черноморскому побережью, расширяясь к востоку от нижнего течения Дона по Маньчу, северокавказским степям, Нижнему Поволжью и прикаспийским степям. В Азии к ней относятся степи Казахстана, пустыни Средней Азии и Западно-Сибирская низменность. Особенно многочисленны озера среднеазиатских пустынь, к которым относятся также и величайшие озера Каспий и Арал, а также оз. Балхаш.

Северная граница зоны минеральных озер очерчивается черноземно-степной полосой, а южная — горными областями и распространением латеритовых почв азиатских субтропиков. Эта озерная зона характеризуется распространением солонцеватых и солончаково-каштановых почв и преобладанием среднегодовых величин испарения над количеством выпадающих осадков. К востоку от Оби озерная зона включает отдельные районы: Минусинский, Селенгинской Даурии и др.

Минеральные озера, благодаря возможности получения из них ценного сырья для химической, фармацевтической, электрометаллургической и строительной промышленности, представляют большой практический интерес. Поваренная соль, глауберова соль, сода, бром, иод, бор, калий, магний — вот далеко не полный список продуктов, которые можно извлечь из соляных озер. Помимо этого, особый интерес представляют минеральные озера для лечебных целей.

По своему происхождению минеральные озера могут быть подразделены на морские, — образовавшиеся на месте от-

делившихся от моря заливов или лиманов, — и материковые, — питающиеся впадающими в них реками и грунтовыми водами.

Озера морского происхождения

Озера морского происхождения (реликты морей или отшнуровавшиеся от моря заливы, лиманы) первоначально имели воду, близкую по химическому составу к морской. Но постепенная метаморфизация ее при определенных климатических условиях (воздействие материка) значительно изменила химический состав воды.

При испарении морской воды из нее начинают выделяться в осадок различные соли. Вначале выпадают наименее растворимые углекислые соли кальция с примесью магния и железа, далее — гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), а после уменьшения объема в 10 раз начинает кристаллизоваться галит (хлористый натрий) и затем соли сложного состава. При этом состав выделяющихся солей зависит от условий кристаллизации. Так, в лабораторных условиях при испарении морской воды происходит кристаллизация, помимо галита, солей, в следующей последовательности:

- 1) эпсомит,
- 2) эпсомит + каинит,
- 3) гексагидрит + каинит,
- 4) кизерит + каинит,
- 5) карналлит + кизерит,
- 6) карналлит + кизерит + бишофит.

Н. С. Курнаковым показано, что в естественных условиях кристаллизация морской воды нарушается из-за существования метастабильных равновесий. Например, в приведенной схеме выделения солей кристаллизация первой двойной соли — каинита — задерживается и вместо нее выделяется сначала эпсомит, а затем гексагидрит. Первой же двойной солью, кристаллизующейся из морской воды, будет не каинит, а карналлит. Следовательно, при естественном (солнечном) выпаривании наблюдается следующая последовательность в кристаллизации из морской воды:

- 1) гипс,
- 2) гипс + галит,
- 3) гипс + галит + эпсомит,
- 4) гипс + галит + гексагидрит,
- 5) гипс + галит + гексагидрит + сильвин,
- 6) галит + гексагидрит + карналлит,
- 7) галит + гексагидрит + карналлит + бишофит.

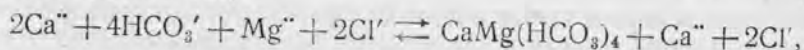
Состав солей, кристаллизующихся в зависимости от концентрации раствора, устанавливается экспериментальным путем, и на основе этих данных составляются диаграммы состав — свойство. Изучение сложных равновесий, существующих в соляных растворах, является одним из разделов физико-хими-

ческого анализа, разработанного академиком Н. С. Курнаковым.

Задачей физико-химического анализа, широко применяемого также в металлургии, минералогии, петрографии и других областях знаний, является изучение превращений, происходящих в химических равновесных системах, посредством физических и геометрических методов.

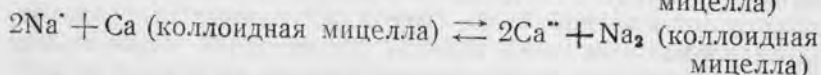
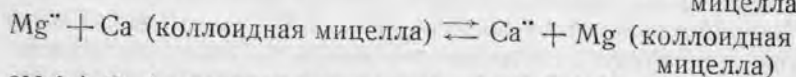
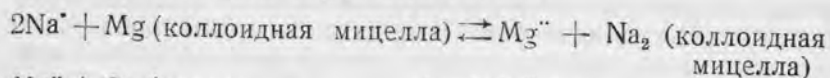
На изменение состава воды озера морского происхождения, помимо процесса испарения, влияют еще ионный состав материкового стока, минеральные частицы, вносимые притоком с суши эоловым путем, илы и биохимические факторы. Н. С. Курнаков впервые указал на значение этих факторов изменения состава соляных озер морского происхождения, назвав этот процесс метаморфизацией рапы.

Вносимые с материковым стоком ионы Ca^{++} , Mg^{++} и HCO_3' , реагируя с компонентами озерной воды, способствуют обеднению озера ионами Mg^{++} вследствие образования карбонатов магния (доломитов)



а также уменьшения содержания SO_4'' из-за образования мало-растворимого CaSO_4 .

Большое значение в процессе метаморфизации озер имеет обменная адсорбция ионов раствора с ионами, адсорбированными илами и частицами пород и почв, попадающих в озеро. Этот обмен протекает, по С. А. Шукареву и Т. А. Толмачевой, по следующим обратимым схемам:



В этом случае процесс метаморфизации морской воды представляется в следующем виде. При испарении морской воды вначале происходит обеднение раствора ионами Ca^{++} , выпадающими в осадок в виде CaCO_3 и CaSO_4 , но, после достижения значительных концентраций Na^+ и Mg^{++} , последние начинают вытеснять его из илов и пород согласно приведенным выше схемам. До тех пор пока в растворе присутствует SO_4'' , не может происходить накопления Ca^{++} , и вода постепенно обедняется SO_4'' при одновременном возрастании относительного содержания Cl' . После того как SO_4'' останется в ничтожном количестве, в воде будет происходить увеличение относительного содержания Ca^{++} , главным образом за счет обменной адсорбции с Na^+ и затем Mg^{++} . В качестве последней фазы

подобного метаморфоза можно ожидать накопления в воде озера Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ и Cl^- .

Процесс обменной адсорбции, разумеется, не исключает происходящих в воде ионных реакций равновесных систем, приводящих к выпадению в осадок солей, а лишь дополняет их, позволяя наиболее полно объяснить наблюдающиеся изменения в составе ионов.

Десульфатация рапы, по С. А. Щукареву, объясняется биохимическими процессами восстановления сульфатов бактериями.

Направление метаморфизирующих рапу озера процессов в сторону обеднения SO_4^{--} и появления в растворе Ca^{++} в качестве последнего этапа метаморфизации дало основание Н. С. Курнакову подразделить соляные озера на два класса. К первому классу относятся озера, в воде которых содержатся соли (гипотетические) NaCl , MgCl_2 , MgSO_4 , Na_2SO_4 и CaSO_4 . Эти соли образуются при концентрации морской воды (появление Na_2SO_4 объясняется обратимым равновесием: $\text{MgSO}_4 + 2\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$). В воде озера второго класса содержатся соли NaCl , CaCl_2 , MgCl_2 и CaSO_4 . Эти воды уже сильно метаморфизованы за счет уменьшения SO_4^{--} и Mg^{++} . Для характеристики степени происшедшей метаморфизации солевого состава Н. С. Курнаковым предложены коэффициенты метаморфизации рассола

$$K_m = \frac{\text{MgSO}_4}{\text{MgCl}_2}.$$

Для озера первого класса $K_m > 0$; для озера второго класса $K_m = 0$. При дальнейшей метаморфизации с ростом в рассоле Ca^{++} для характеристики предлагается отношение $\frac{\text{CaCl}_2}{\text{MgCl}_2}$.

Континентальные озера

Условия формирования химического состава вод минеральных озера континентального происхождения весьма сложны и определяются тем комплексом условий, на который уже не раз указывалось выше. По выражению С. А. Щукарева, материковые минеральные озера являются местом сбора и концентрирования вод, промывающих окружающие озеро почвы и породы. Познание генетической стороны ионного состава воды озера требует всестороннего комплексного изучения климата местности, географического положения озера, состава пород, грунтов и почв, слагающих его бассейн, характера питания озера, гидрогеологических особенностей водосбора, состава соляных отложений, илов, золых осадков, биохимических процессов и т. п. Сложность взаимодействия этого обширного комплекса и учет его изменений в течение времени часто затрудняет восстановление полной картины эволюции

минерального озера, и в настоящее время вопросы формирования солевого состава минеральных озер и процессы его метаморфизации нельзя считать достаточно изученными. Не установлена окончательно и классификация минеральных озер.

Приведенная выше классификация Н. С. Курнакова не может быть применена к материковым озерам, так как не имеет сульфатного и щелочного типа. Более универсальной является классификация минеральных озер Курнакова — Валяшко, согласно которой все минеральные озера подразделяются на три типа, соответственно следующим коэффициентам, выводимым исходя из эквивалентной формы

$$K_{n_1} = \frac{\text{CO}_3'' + \text{HCO}_3'}{\text{Ca}'' + \text{Mg}''}; \quad K_{n_2} = \frac{\text{CO}_3'' + \text{HCO}_3' + \text{SO}_4''}{\text{Ca}'' + \text{Mg}''};$$

$$K_{n_3} = \frac{\text{SO}_4''}{\text{Ca}''}; \quad K_{n_4} = \frac{\text{CO}_3'' + \text{HCO}_3'}{\text{Ca}''}.$$

Первые три коэффициента служат для определения принадлежности к основным типам с подтипами; последний коэффициент K_{n_4} позволяет произвести более детальную разбивку каждого из сульфатных подтипов на группы. Принадлежность воды по своему составу к тому или иному типу, как видно, не зависит от минерализации, определяя характер физико-химических процессов в растворе и ту равновесную систему, которая позволяет предугадать направление этих процессов, т. е. выпадение тех или иных солей при кристаллизации (табл. 57).

Реальными могут быть следующие три случая:

1) в растворе присутствуют все четыре аниона; тогда катионный состав почти целиком обуславливается Na^+ и K^+ при наличии следов Ca^{++} и Mg^{++} ;

2) в растворе присутствуют SO_4'' и Cl' (содержание HCO_3' и CO_3'' исчезающе мало); из катионов в этом случае могут быть $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, Mg^{++} и небольшое количество Ca^{++} (в более концентрированных растворах Ca^{++} отсутствует);

3) в растворе почти исключительно присутствует Cl' (прочие анионы в очень малых количествах); тогда в растворе могут быть все катионы.

Соответственно разобранным трем случаям рассолы соляных озер подразделяются по составу ионов и возможному выпадению солей из раствора на три основных типа: карбонатный, сульфатный и хлоридный, характеризующиеся определенными равновесными системами и коэффициентами метаморфизации.

Рассмотрим схематическое направление процессов соле-накопления в минеральных озерах континентального происхождения, в результате которых возникают эти три основных типа озера — карбонатный, сульфатный и хлоридный.

Классификация соляных озер по химическому составу их воды
(по М. Г. Валяшко)

Таблица 57

Типы озер	Ионный состав	Основная система равновесия солей	Величина характерного коэффициента	Возможное выпадение солей в твердую фазу	
				летом	зимой
Карбонатный	CO ₃ ^{''} HCO ₃ ['] SO ₄ ^{''} Cl' Na ⁺ (Ca ⁺⁺) ¹ (Mg ⁺⁺)	Na ₂ CO ₃ —NaHCO ₃ — Na ₂ SO ₄ —NaCl— —H ₂ O	K _{n₁} > 1 K _{n₂} > 1 K _{n₃} > 1 K _{n₄} > 1	NaCl Na ₂ CO ₃ ·H ₂ O Na ₂ CO ₃ ·NaHCO ₃ Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O Na ₂ SO ₄ NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O NaCl·2H ₂ O
Сульфатный а) сульфатно-натриевый подтип	SO ₄ ^{''} Cl' (HCO ₃ [']) Na ⁺	2Na ⁺ , (2K ⁺), Mg ⁺⁺ SO ₄ ^{''} , Cl', H ₂ O	а) K _{n₁} < 1 K _{n₂} > 1 K _{n₃} > 1 1 > K _{n₄} < 1	NaCl Na ₂ SO ₄ Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O Na ₂ SO ₄ ·MgSO ₄ ·4H ₂ O	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O NaCl·2H ₂ O
б) сульфатно-магниевый подтип	Mg ⁺⁺ (Ca ⁺⁺)		б) K _{n₁} < 1 K _{n₂} < 1 K _{n₃} > 1 1 > K _{n₄} > 1	MgSO ₄ ·7H ₂ O MgSO ₄ ·6H ₂ O MgSO ₄ ·5H ₂ O MgCl ₂ ·KCl·6H ₂ O CaSO ₄ ·2H ₂ O	
Хлоридный	Cl' (SO ₄ ^{''}) (HCO ₃ [']) Na ⁺ Mg ⁺⁺ Ca ⁺⁺	CaCl ₂ —MgCl ₂ — NaCl—H ₂ O	K _{n₁} < 1 K _{n₂} < 1 K _{n₃} < 1 K _{n₄} < 1	CaSO ₄ ·2H ₂ O NaCl MgCl ₂ ·6H ₂ O 2 CaCl ₂ ·MgCl ₂ ·12H ₂ O	NaCl·2H ₂ O

1 Малое количество.

Карбонатное озеро. Условиями, необходимыми для накопления в воде озера ионов HCO_3' , являются, с одной стороны, содержание в воде, питающей озеро, значительных количеств HCO_3' , с другой — наличие в этой воде определенного соотношения эквивалентов: $[\text{HCO}_3'] > [\text{Ca}'' + \text{Mg}'']$, [т. е. принадлежность к первому типу природных вод (стр. 108)].

Возникновение в природной воде подобного соотношения ионов может произойти главным образом в результате: 1) процесса выветривания сложных алюмосиликатов (стр. 48); 2) обменной адсорбции Ca'' и Mg'' с Na' в поглощающем комплексе пород и почв (стр. 52, 54). Кроме того, в ряде случаев могут иметь значение биохимические и некоторые химические процессы.

При наличии указанных условий и соответствующих климатических данных в озере создается возможность для накопления HCO_3' . При этом ионный состав воды, поступающей в озеро, будет подвергаться непрерывной метаморфизации. Эти изменения коснутся в первую очередь HCO_3' и Ca'' с Mg'' . Уменьшение в результате выделения в атмосферу и фотосинтеза свободного CO_2 , вносимого в озеро притоками, и более значительное понижение коэффициента активности двухзарядного иона при повышении общего количества других ионов будут сдвигать углекислотное равновесие в сторону перехода HCO_3' в CO_3'' . Увеличение содержания CO_3'' , при незначительной величине произведений растворимости MgCO_3 и особенно CaCO_3 , создает условия для выпадения карбонатов Ca'' и Mg'' . Дальнейшая эволюция химического состава воды озера будет зависеть от соотношения в притекающей в озеро воде $[\text{HCO}_3'] - [\text{Ca}'' + \text{Mg}'']$ — величины, характеризующей интенсивность аккумуляции озером HCO_3' , — и ионов SO_4'' и Cl' . Если содержание последних относительно мало, то в озере будет накапливаться главным образом HCO_3' и оно по химическому составу будет карбонатное — содовое. Вместе с тем одновременно происходящая аккумуляция Cl' и SO_4'' может создать в озере самые различные содержания этих ионов, что видно, например, по данным, приводимым в табл. 58.

Из катионов, при значительном содержании CO_3'' , может накапливаться в больших количествах только Na' и K' . Таким образом, если вода, питающая озеро, относится к первому типу — $([\text{HCO}_3'] > [\text{Ca}'' + \text{Mg}''])$, — озеро стремится к накоплению ионов HCO_3' , CO_3'' , Na' и, в зависимости от условий, Cl' и SO_4'' . Примером содовых озер может служить ряд озер Кулундинской степи, Доронинское озеро (Забайкалье), Египетские озера, оз. Ван (Турция) и др.

При достижении определенной концентрации в карбонатных озерах наблюдается садка солей. Садка $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ обычно происходит зимой при понижении температуры воды, летом же во многих озерах наблюдается садка троны. Наглядное пред-

ставление об условиях садки солей в карбонатных озерах можно получить с помощью диаграммы равновесий. Рассмотрим подобную диаграмму (рис. 54), для озер Танатар и Кучернак (Кулундинская степь).

Таблица 58

Химический состав рассола некоторых озер Кулундинской степи
(по Е. Н. Ивановой)

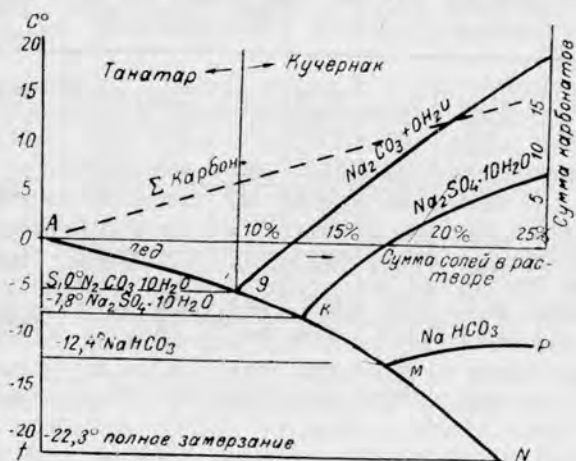
Озеро	Дата	2							Сумма ионов
		мг-экв/л							
		$\text{HCO}_3' + \text{CO}_3''$	CO_3''	Cl'	SO_4''	Ca''	Mg''	$\text{Na} + \text{K}$ вычисленные	
Б. Петуховское	16/IX	47,34	20,4	16,38	0,418	0,010	0,014	28,77	69,26
		776	—	468,0	8,6	0,5	1,2	1251	
Танатар	19/II	58,96	25,4	21,3	5,4	нет	0,04	—	98,02
		966,5	847	608,6	112	—	3,3	1584	
Кучернак	25/VI	63,39	30,36	12,96	1,7	нет	0,03	33,03	78,89
		1039	1012	370,3	35,8	—	2,5	1436	
Иодное	10/IX	30,3	12,1	65,6	40,4	0,03	0	—	198,3
		496,7	12,1	1874	841,7	1,5	—	3211	
Живопи- сное	10/IX	92,0	14,6	37,8	62,8	0	0	—	268
		1508	—	1080	1308	—	—	3897	

Как видно из диаграммы, при концентрации солей до 10% и температуре до -5° в твердую фазу выделяется только лед (линия Ag). При увеличении концентрации свыше 10% выделяется $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, при сумме солей 13,5% к соде присоединяется мирабилит, а при повышении концентрации до 17% при температуре $-12,4^\circ$ начинается кристаллизация NaHCO_3 . При $-22,5^\circ$ и концентрации 23% (точка N) весь раствор замерзает, причем выделяется бигидрат ($\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Таким образом, если озеро не имеет периодического стока, то прогрессирующее осолонение его с течением времени, благодаря накоплению SO_4'' и Cl' , может перевести озеро из карбонатного в сульфатный или хлоридный тип.

Сульфатное озеро. При наличии в водах, питающих озеро, соотношения ионов $[\text{HCO}_3'] < [\text{Ca}'' + \text{Mg}'']$ (воды второго типа) накопления HCO_3' не происходит из-за выпадения CaCO_3 и MgCO_3 , и озеро аккумулирует Cl' или SO_4'' при очень малом содержании HCO_3' и CO_3'' . Тип озера в этом случае будет определяться преобладанием в питающей озеро воде ионов Cl' или ионов SO_4'' . Обычно в поверхностных и подземных водах, питающих озера континентального типа, SO_4'' преобладает над

Cl', поэтому сульфатных озер встречается больше, чем хлоридных.



присутствием больших количеств SO_4^{2-} , и, наконец, Ca^{2+} может легче выходить из раствора при обменной адсорбции с частицами пород, почв и илов по схеме

Эти равновесия обратимы и протекают слева направо при увеличении концентрации Ca^{++} .

При достаточно возросшей концентрации этих ионов из раствора может выделяться мирабилит по схеме равновесия солей

Приведенное равновесие имеет большое значение для минеральных озер, несмотря на все многообразие их ионного состава.

Зависимость между компонентами этой системы подвергалась изучению со стороны целого ряда исследователей (Н. С. Курнаков, С. Ф. Жемчужный, А. Г. Бергман, А. Д. Пельш и др.), составивших солевые диаграммы равновесий этой системы.

Если озеро имеет в притоке достаточно мощное пополнение $\text{SO}_4^{''}$, то подобное состояние может продолжаться для озера весьма продолжительное время. Изменение условий питания и климата в течение некоторого периода, а для ряда озер — и сезонов года, может повлечь садку следующей из этой системы соли — NaCl , а затем эпсомита — $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Так, например, в заливе Кара-Богаз-Гол, в течение большого периода времени имевшего приток воды из Каспийского моря, осаждался мирабилит. Но падение за последние 20 лет уровня Каспийского моря и увеличение концентрации солей в Кара-Богаз-Голе при уменьшившемся притоке каспийской воды вызвало выпадение в нем с 1939 г. одновременно с мирабилитом и NaCl .

Во многих случаях климатические условия не позволяют рапе соляных озер концентрироваться до такой степени, чтобы начали садиться другие соли, кроме поваренной, поэтому наступление садки NaCl позволяет в сульфатных озерах долгое время поддерживаться равновесию при достаточно большом содержании $\text{SO}_4^{''}$ в рапе. При условиях, способствующих прогрессивному повышению концентрации рапы в озере, и при наличии достаточного количества Cl' в водах притока может происходить накопление последних, ведущее к преобладанию в рапе озера Cl' над $\text{SO}_4^{''}$. Это обуславливается большей потерей $\text{SO}_4^{''}$, чем Cl' , из-за: 1) малой растворимости CaSO_4 , который вносится главным образом притоком; 2) выделения $\text{SO}_4^{''}$ кальцием, появляющимся в растворе при обменной адсорбции Na^+ в растворе с породами и почвами, вносимыми притоком и ветром в озеро; 3) биохимического потребления сульфатов; 4) большей потери $\text{SO}_4^{''}$ при выпадении мирабилита, чем Cl' при садке NaCl .

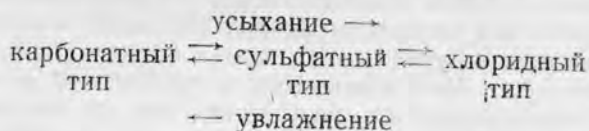
Содержание ионов Na^+ или $\text{Mg}^{''}$ будет зависеть от содержания их в воде притока и от интенсивности процессов метаморфизации (доломитизация, обменная адсорбция).

Хлоридное озеро. Хлоридные озера могут возникнуть непосредственно, при соответствующих условиях питания — содержании в воде притока преобладающего над другими ионами количества Cl' , что, например, наблюдается в озерах Баскунчак, Индер и др. Преобладающими катионами в этом случае будут большей частью ионы Na^+ . Вносимые одновременно в озеро ионы HCO_3' , $\text{SO}_4^{''}$, $\text{Ca}^{''}$ и $\text{Mg}^{''}$ выпадают в озере в виде CaCO_3 , MgCO_3 , CaSO_4 , и в озере идет накопление главным образом

Cl⁻ и Na⁺. Однако при достижении значительных концентраций, в силу обменной адсорбции, часть Na⁺ может замениться на Mg²⁺, и в некоторых случаях метаморфизация ионов может зайти так далеко, что в растворе начнет увеличиваться содержание Ca²⁺. Однако это направление метаморфизации будет происходить только при достаточно благоприятных климатических условиях (сухость климата) и других факторах, благоприятствующих метаморфизации.

Кроме возможности непосредственного образования хлоридных озер, они, как было видно выше, могут образовываться при соответствующих условиях из озер другого типа. Как показали результаты бурения донных отложений, корневые пласты многих хлоридных озер представлены мирабилитом, астраханитом и эпсомитом. Причиной этого является лучшая растворимость хлористых солей по сравнению с сульфатами и карбонатами, которые раньше хлоридов выпадают в больших количествах в осадок.

При изменении климатических условий возможен переход соляных озер из одного типа в другой. По М. Г. Валяшко, это может быть изображено следующей схемой:



Наиболее распространенным типом соляных озер в настоящее время является сульфатный. Переходу одного типа озера в другой в сильнейшей мере способствует развевание солей ветром в сезон, когда озеро становится сухим. Это важное обстоятельство, отмеченное Е. В. Посоховым, в значительной мере объясняет наблюдающееся часто несоответствие „возраста“ соляного озера с количеством аккумулярованных в нем солей.

ГЛАВА IX

ХИМИЯ МОРСКИХ ВОД

Морская вода имеет весьма своеобразный химический состав, сложившийся вследствие ряда особенностей морей как водных объектов. К этим особенностям в первую очередь относится исключительно большой объем водной массы, налагающий отпечаток на характер химического состава и основные черты его режима. О размерах океана и морей, составляющих в совокупности, так называемый Мировой океан, можно судить по тому, что 71⁰/₁₀₀ поверхности земного шара покрыт его водами. При этом максимальная глубина океана достигает

10,8 км, а объем всей водной массы составляет до $1304 \cdot 10^6$ км³, т. е. 99,7% всей гидросферы.

Другая особенность морей, определяющая формирование состава их воды, заключается в том, что убыль воды из морей происходит только за счет испарения, что, при непрерывном поступлении громадных количеств солей со стоком с континента, создает накопление солей в океане. И, наконец, важным условием, характеризующим моря, является наличие водообмена между отдельными частями Мирового океана, осуществляемого сложной системой горизонтальных и вертикальных передвижений водных масс (дрейфовые, приливотливные, гравитационные), что создает хорошее перемешивание.

Все это определяет основные особенности химического состава морской воды: 1) значительную минерализацию (около 35 г/кг); 2) сравнительную однородность и постоянство состава; 3) большую инертность ионного состава воды в отношении изменений во времени и пространстве.

Собирая воды всех рек земной поверхности, моря аккумулируют все элементы, которые содержатся в коре выветривания. Поэтому естественно, что состав морской воды имеет много общего с водами рек и озер, отличаясь от них более узким диапазоном величин минерализации, более богатым качественным составом и своеобразным соотношением между ионами. Так же как и в озерах, в морской воде можно выделить определенные группы ингредиентов ее химического состава: главнейшие ионы (Cl' , SO_4'' , Br' , HCO_3' , CO_3'' , Na^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , K^+) и прочие ионы, в том числе биогенные элементы, микроэлементы и газы (O_2 , CO_2 , N_2 , H_2S).

1. Главнейшие ионы

Минерализация воды моря почти целиком определяется содержанием главнейших ионов (для открытого моря около 35 г/кг). В наибольших количествах присутствуют в морской воде Cl' и Na^+ , составляющие основную часть ионного состава (45,1 и 38,5% экв) и характеризующие общий химический облик морской воды (табл. 59). В содержании ионов наблюдается определенная последовательность: $\text{Cl}' > \text{SO}_4'' > \text{HCO}_3' + \text{CO}_3''$ и $\text{Na}^+ + \text{K}^+ > \text{Mg}^{++} > \text{Ca}^{++}$. Как видно, последовательность в содержании ионов в морской воде противоположна той, которая наблюдается в речной воде.

Для океана и открытых морей характерна не только определенная последовательность в преобладании главнейших ионов, но и постоянство в количественных соотношениях между большинством из них (Cl' , SO_4'' , Br' , Na^+ , Mg^{++} , K^+ и в значительной мере Ca^{++}). Это характернейшее свойство морской воды — постоянство ее состава — было констатировано еще со

времени первого детального изучения океана, проведенного во время плавания „Челленджера“ в 1873—1876 гг., и с тех пор было неоднократно подтверждено анализами воды различных морей и океанов. Причиной этого является хороший водообмен и громадная масса воды океанов, мало подверженная влиянию отдельных локальных условий. Наблюдающиеся в океане небольшие колебания величины общей минерализации воды весьма мало влияют на соотношение ионов, так как их содержание изменяется пропорционально, сохраняя соотношение неизменным.

Таблица 59

Главнейшие ионы морской воды ($S^{0/00} = 35$)

Ионы	г/кг	моли/кг
Na ⁺ . . .	10,722	0,4662
K ⁺ . . .	0,382	0,0098
Mg ⁺⁺ . . .	1,297	0,0533
Ca ⁺⁺ . . .	0,417	0,0104
Cl ⁻ . . .	19,337	0,5453
B ₂ ⁻ . . .	0,066	0,0008
SO ₄ ⁻ . . .	2,705	0,0282
HCO ₃ ⁻ . . .	0,097	0,0016
CO ₃ ⁻ . . .	0,006	0,0001

Важнейшая черта морской воды — постоянство в содержании главных ионов — позволяет по одному из ионов рассчитывать содержание остальных. Так в водах океана и открытых морей наблюдаются следующие соотношения главных ионов и Cl⁻:

Na ⁺	0,5549 (1938 г.)	Ca ⁺⁺	0,02122 (1933 г.)
K ⁺	0,0191 (1939 г.)	SO ₄ ⁻	0,1395 (1931 г.)
Mg ⁺⁺	0,0669—0,0676 (1939 г.)		

Обычно не вычисляют содержание каждого иона, а для характеристики общей суммы соленого состава морской воды пользуются точно определенной величиной содержания ионов Cl⁻.

Вместе с тем необходимо отметить условность наблюдающегося постоянства ионного состава, так как существующими аналитическими методами не удается уловить ту незначительную разницу, которая имеется в относительном содержании одних и тех же ионов в разных частях океана.

Из главных ионов наименее постоянно содержание HCO₃⁻ (и соответственно CO₃⁻), выносимых в больших количествах реками и легче всех переходящих в осадок. Для открытого океана отношение $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^-$ к сумме всех ионов — так называемый щелочный коэффициент ($\frac{A}{S^{0/00}}$) более или менее постоянен и для Атлантического океана равен 662¹. При опреснении морской воды реками величина A возрастает, следовательно, резко возрастает и щелочный коэффициент, который является, таким образом, хорошим показателем опреснения и происхождения водных масс. Так, например, для откры-

¹ Величины щелочного коэффициента для удобства обычно умножают на 10⁴, следовательно 662 обозначает 0,0662. Более удобной формой выражения щелочного коэффициента следует считать отношение A к наиболее точно определяемому количеству Cl, а не солёности.

той части Северного моря при $S^{0/00} = 35,00$ щелочный коэффициент равен 678,8, а южнее, ближе к берегу, при увеличении опреснения ($S^{0/00} = 31,35 - 32,47$) он увеличивается до 760,3 — 714,2. В Баренцовом море, по С. В. Бруевичу, щелочный коэффициент близок к океаническому, колеблясь в пределах 659—667, но в районах, подверженных опресняющему действию Белого моря, он возрастает до 690 и даже до 696. И. И. Львовым составлена карта, характеризующая изменение $\frac{A}{S^{0/00}}$ для поверхностного слоя воды Карского моря, которая дает возможность проследить изменение этого коэффициента на очень большом расстоянии от материка. Особенно резко возрастает щелочной коэффициент в приустьевых участках. Так, по П. П. Воронкову, в открытой части Кандалакшского залива (Белое море) при $S^{0/00} = 22,9$ щелочный коэффициент равен 746, тогда как у входа в губу Сосновую он возрастает до 1310 ($S^{0/00} = 19,92$). В еще большем удалении от открытого моря, т. е. при увеличении опреснения морской воды береговым стоком ($S^{0/00} = 1,75$), в Малой Пирью-губе щелочный коэффициент возрастал до 1942.

Морская вода по своему генезису является продуктом сложных процессов метаморфоза. Происхождение ее солевого состава до сих пор еще является недостаточно выясненным.

При значительном содержании ионов в морской воде ($S^{0/00} \approx 35$) общее количество растворенных солей в Мировом океане весьма велико — около $46 \cdot 10^{15}$ т. Накопление этого количества, очевидно, могло произойти только в течение очень продолжительного времени.

Рядом исследователей, начиная с Э. Галлея (XVIII век), было высказано предположение, что соленость воды океана целиком обязана накоплению солей, выносимых реками. Это положение кажется естественным, если исходить из того, что в данный период истории океана основным источником ионов в океане, несомненно, является материковый сток. Количество солей, выносимых реками в океан, составляет около $2,34 \cdot 10^9$ т

(по Ф. Кларку). Как ни велико это количество, но из данных табл. 60 видно, что для накопления существующего в океане

Таблица 60

Содержание ионов в океане
и ежегодный вынос их реками
(по Ф. Кларку)

Ионы	Содержание в океане (в 10^{12})	Вынос реками (в 10^9)
$\text{CO}_3^{''}$. .	96	961
$\text{SO}_4^{''}$. .	3 553	332
Cl' . . .	25 538	155
Br' . . .	86	—
NO_3' . .	—	25
Na^+ . . .	14 130	258
K^+ . . .	511	58
Ca^{++} . .	553	558
Mg^{++} . .	1 721	93
Сумма . .	46 348	2 440

по Ф. Кларку
и Бруевичу
в 1850 году
 $0,1 = 0,002$
 $10,7 = 0,20$
 $10,7 = 3$
 $35 = 1$
 $9 = 0,16$
 $1 = 0,02$
 $18,5 = 0,34$

количества ионов Cl' потребовалось бы около 160 млн. лет. Если же учесть колоссальные запасы солей, оставленных морями в осадочных породах материков, то цифра эта будет значительно больше. Кроме того, очевидно, что этот срок должен быть еще более удлинен, так как осадочные породы, составляющие значительную часть поверхности суши, в начальный период существования Земли отсутствовали и характер материкового стока был иной.

Однако только одним материковым стоком нельзя объяснить значительное преобладание эквивалентов Cl' над Na' в морской воде, образовавшейся в результате ее испарения до существующей концентрации. Для объяснения этого явления еще в прошлом столетии Стерри Хентом, Зюссом, Беккером и другими было выдвинуто предположение о существовании значительной солености воды океана еще на первой стадии его формирования. Естественно предположить, что в ту эпоху, когда только начиналась конденсация паров воды на земной поверхности, атмосфера, наряду с парами, содержала большое количество HCl и окислов серы, образовавшихся из продуктов интенсивной в то время деятельности вулканов и расплавленной магмы, которая выделяет их даже в охлажденном состоянии.

Не прекращавшаяся в последующие геологические эпохи деятельность вулканов способствовала накоплению в морской воде ионов Cl' , эквивалентно превышающих Na' . Вероятно, что в это время вода океана имела кислую реакцию. Под воздействием пород свободные кислоты нейтрализовались, а многовековая деятельность материкового стока постепенно преобразовывала ионный состав океана, приближая его к современному виду. Это предположение более естественно, чем допущение возможности существования первоначального океана с пресной водой.

Вероятность существования дополнительных источников накопления солей в океане подтверждается и сравнением существующих общих количеств отдельных элементов в морской воде с количеством этих элементов, получающихся при процессах выветривания горных пород. Действительно, расчеты показывают малую вероятность того, чтобы толща современных осадочных пород морского происхождения, покрывающих до 75% земной поверхности и занимающих, по Ф. Кларку, объем около 13,6 млн. км³, получилась только при выветривании горных пород, так как в этом случае их объем должен был бы быть значительно меньшим.

Расчеты В. М. Гольдшмидта показывают, что значительная часть элементов (Cl , S , B) не могла накопиться в морской воде в результате действия только одних процессов выветривания массивных пород и выноса затем материковым стоком, а часть их должна была находиться в воде первичного океана

и частью внесена в последующее время в океан вулканами. Так, по В. М. Гольдшмидту, в 1 кг воды современного океана только 0,29 г Cl' из имеющихся в настоящий момент 19,3 г, 0,3 г S из 0,88 г и 0,24 мг В из 6 мг обязано своим происхождением выветриванию горных пород (табл. 61).

Таблица 61

Роль процессов выветривания массивных пород в накоплении ионов (в 1 кг морской воды) в океане (по В. М. Гольдшмидту)

Элементы	Внесено	Содержится в морской воде
В	2,4 мг	6 мг
Cl	0,29 г	19,3 г
S	0,3 "	0,88 "
P	470 мг	0,06 мг
Na	16,8 г	10,7 г
K	15 "	0,37 "
Ca	21,6 "	0,42 "
Mg	12,6 "	1,3 "
Sr	250 мг	10 мг
Si	160 "	1 "

По подсчетам А. П. Виноградова около 50% солевой массы океана было внесено в океан в результате выветривания изверженных пород и около 50% — вследствие вулканической деятельности.

Таким образом, состав главнейших ионов морской воды, несмотря на кажущуюся однородность и постоянство, претерпевает непрерывные изменения, которые при громадной массе океана могут быть обнаружены лишь на протяжении тысячелетий. Например, для того чтобы под влиянием существующего материкового стока содержание Cl' в Мировом океане изменилось на 0,02%, т. е. на величину предельной точности аналитического определения содержания этих ионов, необходимо около 3200 лет.

2. Соленость морской воды

Постоянство соотношения между главнейшими ионами морской воды позволяет легко рассчитывать общее содержание ионов — так называемую соленость воды — по одному из ионов. Соленость морской воды имеет большое значение для океанологии, так как по её величине рассчитывается с точностью до 0,00001 плотность воды, изменения которой являются основой для изучения всех явлений динамики водных масс.

Определение истинной солености, т. е. суммы всех содержащихся в воде ионов, сопряжено со значительными погрешностями и не дает хорошей воспроизводимости результатов. Поэтому за величину, характеризующую сумму всех ионов и

вообще минеральных веществ в морской воде, принята соленость по Серенсену, определяемая как сумма солей, получающаяся при выпаривании 1 кг воды с последующим высушиванием сухого остатка до 480°. При этом все карбонаты должны быть переведены в окислы, галогены замещены эквивалентным количеством Cl', а органические вещества полностью сожжены. Получающаяся величина солености не лишена некоторой условности, но зато прекрасно воспроизводима и для океанической воды отличается от истинной солености только на 0,25‰.

В качестве основы для расчета солености выбрано содержание ионов Cl' (точнее сумма всех галогенов, выраженная через Cl'), содержащихся в наибольшем количестве и наиболее легко определяемых в морской воде. В результате тщательных и многочисленных определений содержания Cl' и величины солености проб воды из различных мест Мирового океана Кнудсенom, Серенсенom и Форхаммерom было выведено для воды океана и открытых морей следующее соотношение между этими двумя величинами:

$$S^0_{\text{‰}} = 0,030 + 1,8050 \text{Cl}'_{\text{‰}}.$$

Для быстрого пересчета содержания Cl'‰ на S⁰‰ и вычисления удельного веса воды служат специальные океанографические таблицы, изданные впервые Кнудсенom в 1901 г. и принятые в настоящее время при всех международных океанологических исследованиях. Для воды открытого океана со средней соленостью 35‰ содержание Cl = 19,374‰, а удельный вес ρ , отнесенный к весу дистиллированной воды при 17,5°, равен 1,02813.

Величина солености воды океана подвержена колебаниям под влиянием процессов, уменьшающих ее: притока материковых вод, таяния льдов, выпадения атмосферных осадков, выделения осадков солей — и процессов, повышающих ее: испарения, растворения пород, образования льда.

Происходящие при этих процессах изменения в химическом составе морской воды касаются только общей концентрации, т. е. солености, почти не меняя существующих соотношений между главнейшими ионами (кроме HCO₃' и CO₃''). В результате воды Мирового океана, оставаясь более или менее постоянными в отношении ионного состава, оказываются неоднородными по величине солености, которая изменяется не только в разных морях и отдельных их частях, но и на разных глубинах одного и того же района.

Величина солености находится в зависимости от климатических условий и существующих течений и подчиняется определенным географическим закономерностям в своем распределении, что можно видеть по изохалинам (линии с одинаковой соленостью) для поверхностного слоя воды Мирового океана (рис. 55).

Наибольшая соленость воды наблюдается в тропических широтах ($35-37\text{‰}$), где испарение особенно сильно, причем в экваториальном поясе (несколько севернее экватора) соленость немного понижается (до 34‰) в результате значительного количества выпадающих здесь осадков и господства штимлевой погоды. Значительных величин достигает соленость в северо-западной части Индийского океана ($S_{\text{‰}}^0 > 36$), особенно в Персидском заливе и Красном море ($S_{\text{‰}}^0 > 40\text{‰}$), обладающих исключительно сухим климатом при почти полном отсутствии материкового стока.

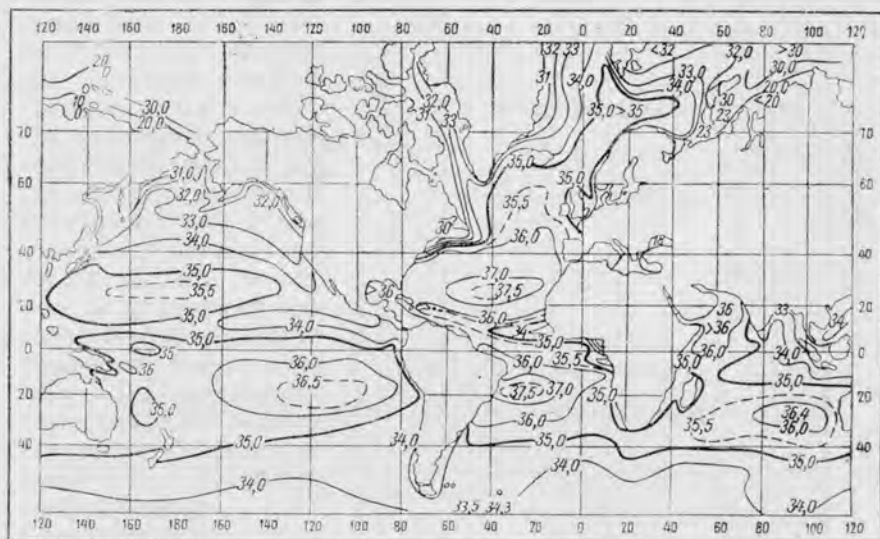


Рис. 55. Изменение солености воды в поверхностном слое Мирового океана от 80° с. ш. до 60° ю. ш. (по Шотту).

В высоких широтах северного и южного полушарий, где испарение незначительно, а таяние ледников образует много пресной воды, соленость поверхностного слоя воды резко падает до $S_{\text{‰}}^0 = 34-30$. Соленость воды особенно уменьшается в северных широтах, где наличие материков способствует изоляции от южных течений и, наряду с таянием льдов, поверхность опресняется мощным притоком великих сибирских рек.

Проникновение холодных течений в южные широты понижает соленость поверхностной воды океана, как это видно на примере Лабрадорского течения у Нью-Фаундленского побережья, а проникновение теплых течений в северные, наоборот, повышает соленость, что особенно хорошо заметно по действию Гольфстрима, вода которого, с соленостью до 35‰ , наблюдается у Шпицбергена (до 70° с. ш.).

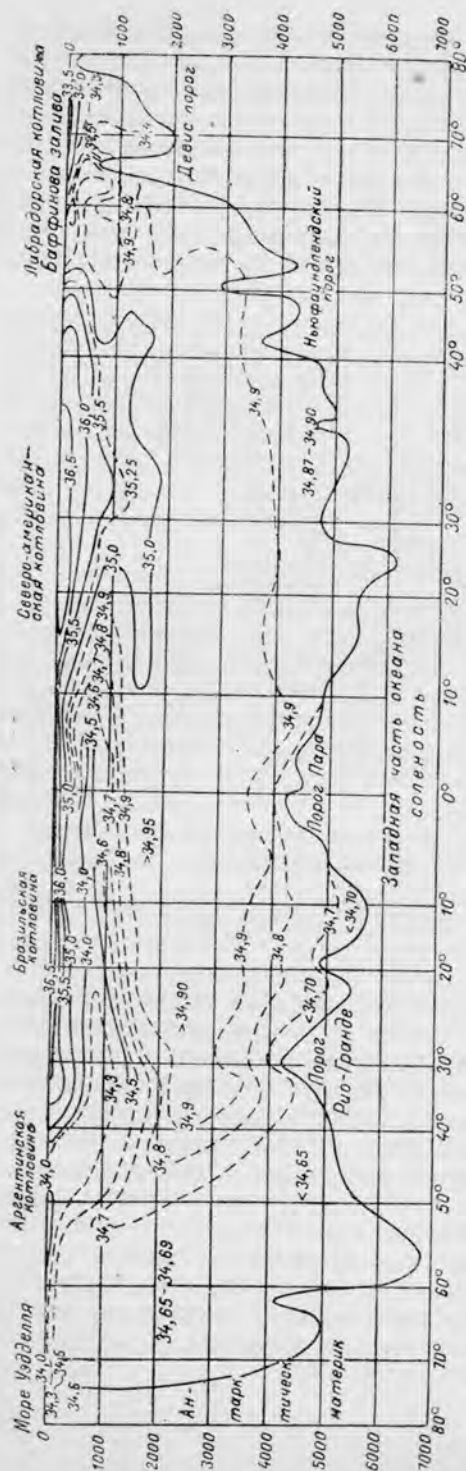


Рис. 56. Изменение солёности воды в западной половине Атлантического океана от Баффинова залива до Антарктического материка (по Вюсту).

Распределение солёности по глубинам значительно сложнее и разнообразнее. Оно зависит от плотности воды, которая определяется не только содержанием солей, но и температурой воды. При гомотермии солёность обычно возрастает с глубиной (катахалинность). Но при сильном прогреве поверхностных слоев увеличение плотности воды за счет увеличения солёности при испарении компенсируется уменьшением плотности за счет повышения температуры, и с глубиной наблюдается уменьшение солёности (анахалинность). Подобное состояние при охлаждении легко нарушается, и слой воды с более высокой солёностью опускается вниз до слоев воды с соответствующей плотностью. Примером подобного опускания поверхностного слоя с повышенной солёностью при понижении температуры могут служить наблюдения Н. М. Книповича на Каспийском море (табл. 62).

Плотность воды, находясь в зависимости от двух факторов — температуры и солёности, а на больших глубинах — и от давления, может быть такой, что

на разных глубинах будут чередоваться слои воды с различной температурой и соленостью, т. е. повышенная соленость может одновременно наблюдаться и в поверхностном слое, и на какой-

Таблица 62

Распределение температуры и солености у западного берега Южного Каспия осенью и зимой 1914—1915 гг.

(по Н. М. Книповичу)

Глубина м	4/X 1914		20/XII 1914		15/I 1915	
	t°	$S^{\circ}_{\text{‰}}$	t°	$S^{\circ}_{\text{‰}}$	t°	$S^{\circ}_{\text{‰}}$
0	23,50	13,07	13,40	12,90	11,41	12,45
10	23,30	13,07	—	—	11,40	12,57
20	23,30	13,07	13,60	12,99	10,98	12,64
50	12,38	12,85	10,39	—	11,96	12,92
75	—	—	8,24	13,02	—	—
100	8,60	12,83	7,36	13,02	8,34	12,95
200	6,37	12,83	6,46	—	—	—
300	5,99	12,83	—	—	6,08	12,99
400	—	—	—	—	5,93	13,05
500	—	—	—	—	5,86	13,12

Таблица 63

Распределение глубинных вод Атлантического океана

(по Вюсту)

Приблизительная глубина, м	Приблизительные пределы		Происхождение глубинных вод
	$S^{\circ}_{\text{‰}}$	t°	
200—700	36,7—35,5	20—10	I. Субтропические подсти- лающие воды
			II. Субполярные промежуточ- ные воды
около 1000	34,9—34,0	10—4	а) субантарктические
около 1000	34,9—34,5	10—4	б) субарктические
1000—2000	35,5—35,0	10—4	III. Североатлантические глу- бинные воды
			IV. Природные воды
2000 — дно	35,0—34,85	4—2	а) североатлантические
1000 — дно	34,8—34,65	<2	б) антарктические
500 — дно	34,92—34,88	<2	в) арктические

либо глубине. При этом положение слоев будет вполне устойчи-
вым, так как плотность воды, соответственно более высокой тем-
пературе, будет у поверхности ниже, чем в данном глубинном
слое. Это явление постоянно наблюдается в океане из-за гори-

зонтальных глубинных течений. Так, например, в Атлантическом океане вследствие испарения наиболее прогретый поверхностный слой (до 200 м) имеет наибольшую соленость, тогда как в глубинных зонах, формирующихся преимущественно из антарктических вод с низкой температурой и малой соленостью и североатлантических вод с высокой температурой и большой соленостью, соленость последовательно чередуется соответственно происхождению масс воды (табл. 63).

Меньшая соленость глубинных антарктических и арктических вод хорошо видна на рис. 56, изображающем вертикальное распределение солености по продольному профилю Атлантического океана. Характерно изменение изохалин от Антарктического материка к тропикам, ясно указывающее на опускание холодных антарктических вод, формирующих глубинные слои Атлантического океана с малой соленостью.

Своеобразное распределение солености воды по глубине, как видим, облегчает изучение динамики морей; это явление подробно рассматривается в океанографических работах.

3. Химические процессы, совершающиеся в океане

В Мировом океане непрерывно протекают многочисленные и сложные процессы, видоизменяющие химический состав его воды. К ним относятся не только химические процессы (выпадение осадков при взаимодействии ионов, растворение пород и пр.) и физико-химические (адсорбция, десорбция, коагуляция), но и чисто физические (изменение температуры, давления, испарение, конденсация), а также биохимические и биологические процессы (усвоение ионов, поглощение и выделение газов организмами). Остановимся вкратце на метаморфизации основного ионного состава морей, не затрагивая прочих ингредиентов, рассматриваемых в дальнейшем отдельно.

Солевой баланс океана складывается в основном из следующих элементов расхода и прихода. Приход ионов при поступлении их: 1) с водами материкового стока (поверхностными и подземными); 2) с продуктами вулканических извержений; 3) при растворении осадков и пород; 4) с эоловыми взвесями с материка; 5) при минерализации органических веществ. Расход ионов: 1) при выделении ионов в осадок, 2) при отделении и испарении отдельных частей океана, 3) при биологических и биохимических процессах, 4) с уносимыми ветром брызгами воды.

Наиболее существенными элементами баланса на современной стадии развития океана являются: из прихода в океан — поступление ионов с материковым стоком, а из расхода — выпадение солей в осадок, особенно усиливающееся при отшнуровывании отдельных частей океана.

Состав веществ, выносимых материковым стоком при поступлении в океан, подвергается значительным изменениям. Уже в приустьевых участках при смешении речной воды с морской, более богатой электролитами, коагулируются механические взвеси и органические вещества, выносимые реками. Затем меняется содержание растворенных газов, растворимость которых в пресной воде выше, чем в морской, и биогенных элементов, находящихся в речной воде в значительных количествах. Более продолжительна в океане метаморфизация ионного состава материкового стока.

Выше уже указывалось, что осаждение большинства солей из морской воды происходит только при значительном повышении ее концентрации путем испарения. При существующих соленостях из морской воды выделяется только CaCO_3 . Это видно из данных, приводимых в табл. 60, из которых следует, что основная часть ионов речного стока, поступающего в океан, представлена HCO_3' и Ca^{++} , между тем как содержание их в морской воде является наименьшим. Это обстоятельство объясняется изменением соотношений ионов, участвующих в карбонатном равновесии при поступлении речной воды в море. При сильно возросшей ионной концентрации коэффициент активности двухзарядного иона CO_3'' уменьшается несравненно быстрее, чем у HCO_3' (табл. 64), и, следовательно, концентрация CO_3'' относительно HCO_3' увеличивается соответственно уменьшению коэффициентов активности, т. е. часть HCO_3' переходит в CO_3'' . При наличии в морской воде значительного содержания Ca^{++} увеличение CO_3'' ограничивается произведением растворимости и излишнее количество CO_3'' переходит в осадок в виде CaCO_3 .

Таблица 64

Коэффициенты активности ионов CO_3'' и HCO_3' в морской воде при различном содержании Cl'

Cl	2	4	6	8	10	11	14	16	18	20	22
HCO_3'	0,61	0,54	0,49	0,46	0,44	0,42	0,40	0,38	0,37	0,36	0,35
CO_3''	6,11	0,061	0,04	0,028	0,021	0,016	0,013	0,01	0,009	0,007	0,006

Выпадение осадка затрудняется легкостью образования пересыщенных растворов CaCO_3 . Но, с другой стороны, выделению CaCO_3 из раствора способствует деятельность живых организмов, извлекающих его для построения своего скелета. При богатстве органической жизни в море, особенно в южных широтах, роль этого фактора в выделении CaCO_3 настолько велика, что большая часть морских отложений карбоната кальция оказывается органогенного происхождения (кораллы, из-

вестники, мел). Таким образом, насыщенность морской воды в отношении CaCO_3 зависит от содержания Ca^{++} , величины A , pH, общего содержания ионов ($S^0/_{00}$) и t° (табл. 65).

Таблица 65

Растворимость CaCO_3 (в мг-экв) в морской воде с содержанием Cl 19,5 $^0/_{00}$ в зависимости от pH и температуры (по Ваттенбергу)

pH t°															
		7,3	7,4	7,5	7,6	7,7	7,8	7,9	8,0	8,1	8,2	8,3	8,4	8,5	
0		6,3	5,3	4,4	3,7	3,1	2,6	2,5	1,8	1,5	1,3	1,1	0,9	0,8	
2		6,0	5,0	4,1	3,5	2,9	2,4	2,0	1,7	1,4	1,2	1,0	0,9	0,8	
4		5,6	4,7	3,9	3,3	2,7	2,3	1,9	1,6	1,3	1,1	0,9	0,8	0,7	
6		5,3	4,4	3,7	3,1	2,5	2,1	1,8	1,5	1,2	1,1	0,9	0,8	0,7	
8		5,0	4,1	3,4	2,9	2,4	2,0	1,7	1,4	1,2	1,0	0,8	0,7	0,6	
10		4,6	3,9	3,2	2,7	2,2	1,8	1,6	1,3	1,1	0,9	0,8	0,7	0,6	
12		4,3	3,6	3,0	2,5	2,1	1,7	1,4	1,2	1,0	0,9	0,7	0,6	0,6	
14		4,0	3,3	2,8	2,3	1,9	1,6	1,3	1,1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	
16		3,7	3,1	2,6	2,1	1,8	1,5	1,2	1,0	0,9	0,7	0,6	0,6	0,5	
18		3,4	2,9	2,4	1,9	1,6	1,3	1,1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,5	
20		3,2	2,6	2,2	1,8	1,5	1,2	1,0	0,9	0,7	0,6	0,6	0,5	0,4	
22		2,9	2,4	2,0	1,6	1,3	1,1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,5	0,4	
24		2,7	2,2	1,8	1,5	1,2	1,0	0,9	0,7	0,6	0,6	0,5	0,4	0,4	
26		2,5	2,0	1,7	1,4	1,1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,4	0,3	
28		2,3	1,9	1,5	1,3	1,1	0,9	0,7	0,6	0,5	0,5	0,4	0,4	0,3	
30		2,1	1,7	1,4	1,2	1,0	0,8	0,7	0,6	0,5	0,5	0,4	0,4	0,3	

Воды у поверхности океана, особенно в тропических широтах, пересыщены CaCO_3 , чего нельзя сказать про глубинные воды, которые могут быть при низком pH недонасыщенными. Вода с океанической соленостью при всех температурах при $\text{pH} > 7,9$ насыщена CaCO_3 . Характерно, что во впадинах океана на очень больших глубинах, где скопляется большое количество CO_2 , в илах отсутствует CaCO_3 .

Выпадение MgCO_3 из морской воды не происходит, так как произведение активности, которое по Ваттенбергу определяется величиной

$$f_{\text{Mg}^{++}} \cdot [\text{Mg}^{++}] \cdot f_{\text{HCO}_3^-} \cdot [\text{CO}_3^{--}] = 0,1 \cdot 10^{-4},$$

или для морской воды с $S^0/_{00} = 35$

$$[\text{Mg}^{++}] \cdot [\text{CO}_3^{--}] = 3 \cdot 10^{-4} (20^\circ),$$

не достигается для морской воды. Действительно, принимая содержание $\text{Mg}^{++} = 0,053$ моля и $\text{CO}_3^{--} = 0,0001$ моля (табл. 58), имеем

$$0,053 \cdot 0,0001 = 0,053 \cdot 10^{-4},$$

т. е. в 57 раз меньше произведения растворимости. Наблюдающееся в морских осадках присутствие, наряду с CaCO_3 , некоторое количество MgCO_3 , видимо, объясняется обменными реакциями между Mg^{++} в растворе и Ca^{++} в осадке.

Вообще воздействие морских осадков на состав ионов морской воды весьма велико. Значительная часть ионов увлекается минеральными взвесями, приносимыми реками и оседающими на дно морей. Вступая далее в обменные реакции с ионами в растворе, осадки и илы моря обменивают поглощенные ими катионы. При значительной концентрации Na^+ в морской воде и преобладании во взвешях Ca^{++} и Mg^{++} морская вода в результате этого обогащается Ca^{++} и Mg^{++} , что также, повидимому, является одной из причин наблюдающегося в море соотношения $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++} > \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{--}$.

Другим важным фактором уменьшения общего количества солей, растворенных в океане, является выделение их при испарении морской воды в полуизолированных от океана заливах и лагунах. При засушливом климате эти заливы превращаются в мощные естественные испарители, в которые вливаются и испаряются с выделением солей громадные количества морской воды. Примером такого испарителя может служить залив Кара-Богаз-Гол с соленостью до 180‰, годовой вынос солей в который из Каспийского моря составляет, по С. В. Бруевичу, $2,6 \cdot 10^8 m$, т. е. примерно соответствует выносу речных солей в Каспий в течение 3,7 лет. Такую же роль играет и другой залив Каспия — Кзыл-Агач, крымские приморские лиманы (Сиваш и др.) и множество других заливов и лагун. В доисторическое время от океана отделялись и полностью высыхали большие моря и заливы, оставившие после себя мощные залежи солей. Так образовались залежи Цехштейного моря, толщи отложений Пермского моря в Приуралье и Поволжье, третичные отложения Средней Азии и Кавказа и пр.

Масштаб совершившихся и совершающихся в океане процессов выделения ионов грандиозен, на что указывают залежи солей морского происхождения на континентах. Содержание солей в осадочных породах земной коры достигает около 5,8 весовых %, что составляет до $32 \cdot 10^{15} m$, т. е. немного меньше общего количества солей, содержащихся в Мировом океане. Таким образом, между океаном и сушей непрерывно протекает круговорот легко растворимых солей с некоторым преобладанием их у океана, причем в результате этого круговорота произошла дифференциация солей по их растворимости — карбонаты на суше, а сульфаты и хлориды — в океане.

4. Ионы, содержащиеся в малых количествах

В то время как содержание главнейших ионов в морской воде более или менее установлено и режим их изучен, о содержании прочих ионов, за небольшим исключением, имеется

еще мало сведений. Эти ингредиенты, присутствующие в морской воде в ничтожных количествах, вместе с тем важны в биологическом и геохимическом отношениях. Малая изученность большинства из них объясняется, главным образом, трудностью их точного определения при ультрамалых концентрациях.

Соединение азота. Из всех ингредиентов, присутствующих в морской воде в малых количествах, за исключением Р, наи-

Таблица 66

Содержание нитратного азота в воде океанов (мг N/м^3)
(по данным Датской экспедиции 1928—1930 гг.)

Глубина м	Атлантиче- ский	Индийский	Тихий
0	3	47	5
400	260	357	384
800	333	467	500

более изученными являются соединения азота, имеющие исключительно важное значение для жизни в море. Тесная связь с биологическими процессами в сильнейшей степени определяет содержание и режим этих соединений в море.

В зависимости от развития фитопланктона содержание NO_3' колеблется в очень широких пределах — от 0 до нескольких сотен мг N/м^3 (табл. 66).

Толща верхнего слоя с минимальным содержанием NO_3' различна для разных морей (табл. 67) и зависит не столько от степени фотосинтеза, сколько от перемешивания водных масс конвекционными токами и волнением. На глубинах же,

Таблица 67

Содержание NO_3' на различных глубинах (мг N/м^3)

Глубина м	Атлантический океан в 200 км от Порту- галии, 12/X 1925 г. (по Харвею)	Южная часть Атлан- тического океана (море Уэддл), 29/II 1930 г. (по Рууду)	Японское море, залив Петра Великого, 25/X 1934 г. (по П. П. Воронкову)
0	11—15	340—634	0
20	6	420—600	0
50	6	—	45
100	55	520—644	100
200	100	580—675	—
500	200	595—680	190
1000	262—274	—	200
2000	265	—	200
3000	265	—	—

в отличие от верхней зоны потребления, происходит обратный процесс регенерации NO_3' из опускающихся сюда мертвых организмов, и содержание NO_3' поэтому резко возрастает.

Сезонные изменения в содержании NO_3' протекают в соответствии с интенсивностью развития фитопланктона, причем они затрагивают лишь слой, непосредственно находящийся под влиянием гидрометеорологических факторов, — от поверхности до 50—200 м. Летом наблюдается минимальное содержание NO_3' ,

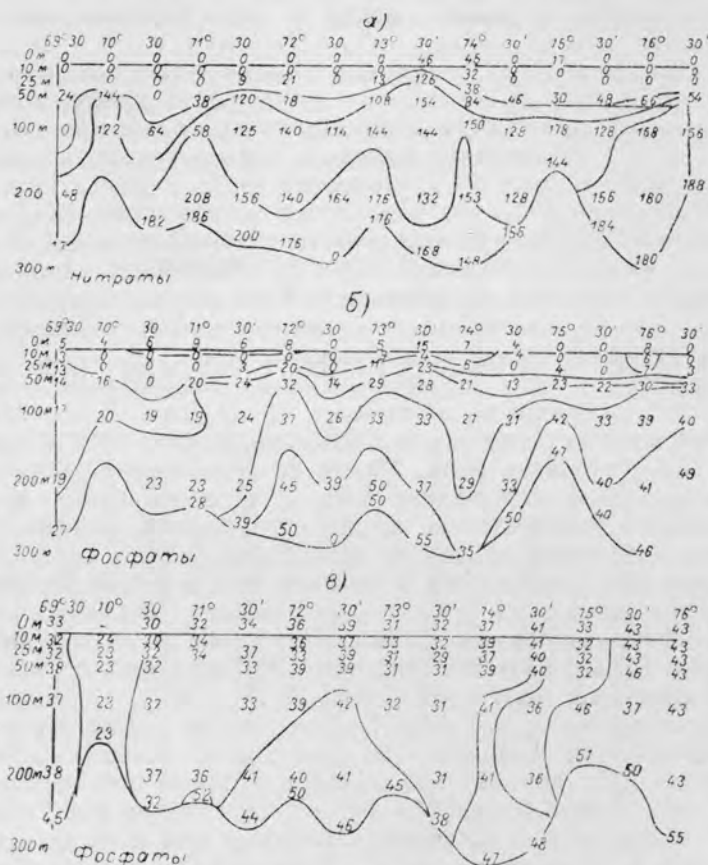


Рис. 57. Содержание нитратов и фосфатов в воде Баренцового моря по Кольскому меридиану (по Е. Крепсу и Н. Вержбинской).

а — mg N/m^3 , 8—16 августа; б — $\text{mg P}_2\text{O}_5/\text{m}^3$, 8—16 августа 1930 г.; в — $\text{mg P}_2\text{O}_5/\text{m}^3$, 2—6 января 1931 г.

вплоть до полного их исчезновения (рис. 57, а), а зимой — с уменьшением фотосинтеза и проникновением волнения до изобилующих NO_3' глубинных слоев — содержание NO_3' возрастает, более или менее выравниваясь по глубинам (табл. 67, море Уэдля). Колебания NO_3' в глубинных слоях происходят только под влиянием протекающих там процессов нитрификации

и денитрификации, а также в результате перемещения водных масс. Таким образом, основным источником пополнения NO_3' в морях является процесс нитрификации, т. е. минерализации остатков органического вещества, протекающий не только в самых глубинных слоях, но, повидимому, и на промежуточных глубинах. Некоторое значение имеет, кроме того, поступление NO_3' с речной водой и атмосферными осадками (стр. 126).

Возвращение NO_3' в верхнюю зону происходит весьма медленно и зависит не столько от скорости процесса нитрификации, сколько от гидродинамических условий, причем, очевидно, NO_3' , регенерирующийся в самых придонных слоях, надолго выключается из круговорота азота в море. При полном исчерпании NO_3' это замедление возвращения NO_3' часто задерживает развитие растительности в фотосинтетической зоне. Поэтому вынос питательных солей на поверхность глубинными течениями способствует развитию в этих районах органической жизни, так же как и вынос их материковым стоком способствует развитию жизни в прибрежных зонах.

Содержание NH_4' в морской воде значительно меньше, чем NO_3' , и обычно не превышает 30 мг N/м^3 . В его распределении не замечается закономерностей, связанных с потреблением NH_4 фитопланктоном. Рядом исследователей указывается на повышенное содержание NH_4 в верхних слоях моря и уменьшение количеств его ко дну, что, видимо, связано с усилением с глубиной процессов нитрификации.

Ионы NO_2' содержатся в морской воде в весьма ограниченных количествах — в пределах нескольких миллиграммов на 1 м^3 , часто уменьшаясь до аналитического нуля и редко повышаясь более 10 мг/м^3 . Так как NO_2' по генезису является промежуточным продуктом между NH_4' и NO_3' , то вертикальное распределение его имеет общие черты с распределением как одного, так и другого из этих ионов. Максимальное содержание NO_2' поэтому наблюдается в промежуточных слоях, ниже термоклина (около $50\text{--}100 \text{ м}$). При нарушении термической стратификации достигается большая или меньшая равномерность в содержании NO_2' . В зимний период содержание NO_2' падает до ничтожных величин.

Соединения фосфора. Присутствие фосфора в морской воде, так же как и NO_3' , имеет громадное значение для развития органической жизни в море, поэтому его режим тесно связан с развитием биологических процессов. Содержание фосфатов в морской воде колеблется на разных глубинах в широких пределах — от 0 до 100 мг P/м^3 . Распределение фосфатов по глубинам тождественно NO_3' , и летом поверхностные слои до $25\text{--}50 \text{ м}$ почти лишены фосфатов (рис. 57, б; табл. 68). Осенью и зимой, благодаря отсутствию фотосинтеза и поступлению фосфатов с глубин, регенерация которых протекает

гораздо быстрее, чем нитратов, поверхностные слои быстро обогащаются фосфатами (рис. 57, в). В субтропических и тропических водах вблизи поверхности содержание Р остается близким к нулю в течение всего года. Наоборот, в полярных водах зимой содержание Р выравнивается по глубинам. Большое значение, так же как и для нитратов, имеет вынос Р глубинными водами. Так, у западных берегов Африки благодаря этому наблюдается высокое содержание Р и, как следствие, обилие растительного и животного планктона. Зависимость содержания фосфатов от интенсивности фотосинтеза создает в их изменениях суточный ход, что указывает на значительное потребление их в течение дня.

Таблица 68

Содержание фосфатов в водах Атлантического океана
в период апрель — май 1931 г. (мг Р/м^3)
(по Х. В. Харвею)

Глубина, м	57°36' ю. ш.	53°33' ю. ш.	46°43' ю. ш.	38°10' ю. ш.	21°13' ю. ш.	3° с. ш.	9° с. ш.	14°27' с. ш.
0	62	—	47	5	0	0	0	—
20	64	—	47	7	0	0	0	—
40	63	60	47	7	0	0	0	—
60	74	60	48	7	2	0	0	—
80	76	67	52	7	3	15	14	2
100	77	70	55	15	4	42	33	12
150	83	77	60	18	5	46	44	37
200	85	77	65	18	6	50	45	40
400	83	77	67	45	31	69	52	59
800	83	77	81	58	64	77	80	78
1 500	80	77	79	86	54	46	53	52
2 500	83	77	73	73	42	40	45	45
3 200	85	—	—	—	—	—	—	—
3 500	—	80	78	82	41	—	46	46
4 500	—	—	81	—	55	—	48	48
4 900	—	—	—	—	69	—	—	—
5 300	—	—	—	—	—	—	—	50

Содержание других форм фосфора в морской воде пока изучено мало. Судя по данным Калэ, содержание органического Р, так же как и неорганического, в Атлантическом океане увеличивается с глубиной (табл. 67). Сезонные изменения различных форм Р в зависимости от количества фитопланктона и общей биомассы изучены П. П. Воронковым, Г. В. Кречманом и А. А. Мусиной в Кандалакшском заливе Белого моря (рис. 58). Согласно этим исследованиям, содержание общего Р увеличивается с глубиной, причем среднее содержание его по всей толще воды остается более или менее

постоянным в течение всего года. Содержание органического Р весной и летом наибольшее в поверхностных слоях, а зимой — в глубинных.

Кремнекислота. Содержание Si в морской воде, в связи с потреблением его диатомовыми водорослями, колеблется в широких пределах — от 200 до 1200 мг Si/м³. Вместе с тем

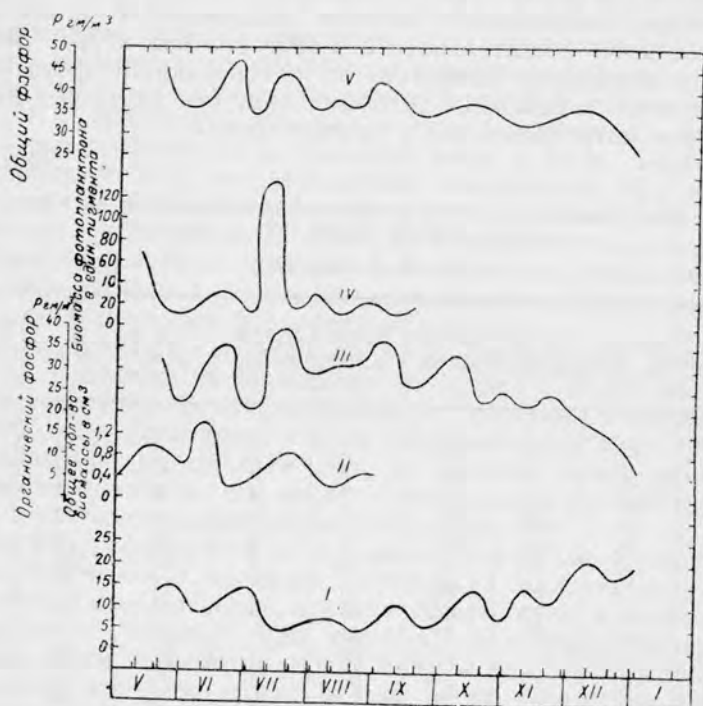


Рис. 58. Распределение неорганического фосфора (I), общего количества биомассы (II), органического фосфора (III), количества фитопланктона (IV) и общего фосфора (V) в слое 5—15 м в районе Вольostrova в Кандалякшском заливе Белого моря (по А. А. Мусиной, П. П. Воронкову и Г. В. Кречману).

содержание Si не падает до того предела, при котором он мог бы лимитировать развитие органической жизни. Сезонные колебания ограничиваются только верхними слоями воды в несколько сот метров, а в более глубоких слоях содержание Si изменяется мало (800—1200 мг Si/м³), преимущественно в зависимости от происхождения водных масс. В ряде случаев на глубинах наблюдаются еще большие количества, например в Японском море до 4000 мг Si/м³.

Регенерация Si после отмирания фитопланктона протекает весьма легко, что, повидимому, связано с высокой степенью измельчения получающихся осадков и слабо щелочной реакцией морской воды.

Микроэлементы

Количество микроэлементов в морской воде, по данным различных авторов, колеблется в значительных пределах, что, возможно, объясняется непостоянством их содержания. Приводим осредненные данные по А. П. Виноградову (табл. 69).

Таблица 69

Среднее содержание микроэлементов в морской воде
(по А. П. Виноградову)

Элемент	мг/м ³	Элемент	мг/м ³
Sr	13 000	U	2
B	4 500	Co	1
F	1 000	Mo	1
Si	500	Ti	менее 1
Rb	200	Ge	менее 1
Li	150	V	$5 \cdot 10^{-1}$
J	50	Ga	$5 \cdot 10^{-1}$
P	50	Th	$4 \cdot 10^{-1}$
Zn	50	Ce	$3 \cdot 10^{-1}$
Ba	50	Y	$3 \cdot 10^{-1}$
Fe	50	La	$3 \cdot 10^{-1}$
Cu	20	Bi	$2 \cdot 10^{-1}$
As	15	Hg	$3 \cdot 10^{-2}$
Al	менее 10	Ag	$п \cdot 10^{-2}$
Rb	5	Au	$4 \cdot 10^{-3}$
Mn	4	Ra	$1,0 \cdot 10^{-7}$
Se	4		
Ni	3		
Sn	3		
Cs	2		

Ионы щелочных металлов. Из элементов этой группы, кроме Na⁺ и K⁺, в морской воде содержатся еще рубидий, цезий и литий. Рубидия содержится около 200 мг/м³. Содержание цезия, судя по его соотношению с рубидием в карналите, должно быть в морской воде до 2 мг/м³. Количество лития, повидимому, доходит до 150 мг/м³. Интересно отметить, что в седиментационных морских отложениях содержание этих металлов повышено, что, видимо, объясняется поглощением их глинистыми частицами.

Мышьяк. Содержание мышьяка колеблется в пределах 10—20 мг/м³. Повидимому, мышьяк по аналогии с фосфором усваивается водорослями, так как морские организмы содержат от 10 до 100 мг As на 1 кг сухого веса.

Бор. Содержание бора в морской воде еще в конце XIX века было установлено в количестве около 20 мг/м^3 (H_3BO_3), однако, режим его до последнего времени мало изучен. Только в последнее время, в связи с геохимической историей бора в море, освещенной работами Гольдшмидта (стр. 244), и знанием его при расчетах углекислотного равновесия, при котором он до сих пор ошибочно включался как составная часть карбонатной щелочности, химики занялись его изучением. Сейчас установлено, что содержание бора пропорционально общему количеству солей в морской воде и между его содержанием и Cl существует следующее соотношение:

$$\text{B}^0/_{00} = 0,00024 \cdot \text{Cl}^0/_{00}.$$

Основная форма, в которой существует бор в морской воде, является H_3BO_3 и $\text{H}_2\text{BO}_3'$. Для океанической воды при $\text{Cl} = 19^0/_{00}$, $t^\circ = 10^\circ$, $\text{pH}_\text{B} = 8,20$ и $A = 2,34 \text{ мг-экв}$ общее содержание соединений бора составляет $0,43 \text{ мг-мол}$, а $\text{H}_2\text{BO}_3'$ — $0,096 \text{ мг-мол}$.

Галогены. Содержание Br' , J' и F' в морской воде более или менее пропорционально общему содержанию солей. При содержании Cl в $19^0/_{00}$ количество галогенов в мг на 1 кг воды составляет: $\text{Br}' - 65$, $\text{J}' - 0,05$ и $\text{F}' - 0,14$. Из галогенов особенно большое биологическое значение имеет J' , так как многие водоросли содержат его в сильно повышенных, по сравнению с морской водой, количествах (*Laminaria* до $0,5\%$ J, что соответствует 100 000-кратному обогащению).

Ионы щелочноземельных металлов. Несмотря на значительное содержание стронция (до $13,5 \text{ мг/л}$), он был обнаружен в морской воде Дебре и Менье только в 1926 г. Атомные соотношения $\text{Sr} : \text{Ca}$ в морской воде больше, чем в магматических и осадочных породах, что, видимо, объясняется накоплением Sr^{++} в морской воде в силу лучшей растворимости SrCO_3 , чем CaCO_3 , и вследствие чего морская вода, повидимому, не является насыщенной SrCO_3 . О содержании Ba^{++} точных сведений нет. Оно ограничено присутствием в морской воде значительных количеств SO_4^{--} , поэтому часто в литературе приводятся данные о его количестве, выведенные на основании растворимости BaSO_4 , не учитывающие при этом влияния других ионов.

Ионы тяжелых металлов. Общее содержание Fe в морской воде колеблется в широких пределах — от 20 до 200 мг Fe/м^3 , причем оно относится главным образом к Fe, связанному с органическим веществом. Предполагается, что в истинном растворе в виде недиссоциированного фтористого железа находится только около 2 мг Fe/м^3 . Железо потребляется водными организмами, и в период развития фитопланктона количество его значительно уменьшается. Регенерация железа происходит весьма быстро.

Никель найден в морской воде Гоерманом в 1936 г. в количестве $0,1 \text{ мг/м}^3$. Характерно, что в морских организмах количество Ni доходит до 15 мг на кг влажного вещества.

Кобальт в морской воде не обнаружен, но в морских организмах он находится примерно в тех же количествах, что и никель.

Марганец в морской воде определен в количестве $1\text{--}10 \text{ мг/м}^3$ и присутствие его обнаружено в золе многих водорослей. Биологически он является весьма важным элементом.

Содержание меди в морской воде составляет около $2\text{--}20 \text{ мг/м}^3$. Она находится во многих морских организмах, причем у некоторых живых существ медь заменяет в крови железо, и в этом случае количество ее в организмах доходит до 100 мг на кг сырого веса. Содержание цинка в морской воде еще точно не установлено, но, судя по данным Аткинса, оно, вероятно, около 5 мг/м^3 .

Ванадий содержится в морской воде в пределах $0,2\text{--}0,3 \text{ мг/м}^3$, причем из-за потребления организмами количество его зимой больше, чем весной. То же самое наблюдается и в отношении молибдена, содержание которого уменьшается от $0,3$ весной до $0,7 \text{ мг/м}^3$ зимой.

Благородные металлы. Выше уже указывалось на содержание золота в морской воде в пределах тысячных и сотых долей мг/м^3 (стр. 90). При исследовании Атлантического океана экспедицией на „Метеоре“, Габер на основании 1300 проб, установил неодинаковое содержание золота в разных пробах, взятых в одном и том же месте.

Из этого он вывел заключение, что Au находится не в ионном состоянии. Наибольшее содержание Au наблюдается в поверхностных слоях, причем оно имеет такое же вертикальное распределение, как и планктон. Поэтому становится вероятным, что Au связано с органическим веществом.

Серебро определено Габером в несколько большем количестве — $0,3 \text{ мг Ag/м}^3$.

Радиоактивные металлы. Определение урана, произведенное по специальной методике (методом флюоресценции), показало, что его концентрация в морской воде составляет $2,0\text{--}2,2 \text{ мг/м}^3$. Радий содержится в пределах $0,3\text{--}0,9 \cdot 10^{-7} \text{ мг/м}^3$ (1938 г.), что значительно ниже величины, которая соответствует равновесной с содержанием урана. Вероятно, что вместе с CaCO_3 организмы частично извлекают и RaCO_3 .

О количестве тория в морской воде сведений нет, известно только, что в морских осадках соотношение $\text{Th}:\text{Ra} = 2,8$.

5. Растворенные газы

Кислород. Основным источником кислорода в морской воде является прежде всего атмосферный кислород, затем фотосинтетическая деятельность организмов. Потребление же его происходит при биологических процессах. Факторами, регулиру-

щими его содержание, являются температура, соленность и давление. Поэтому содержание кислорода в поверхностных

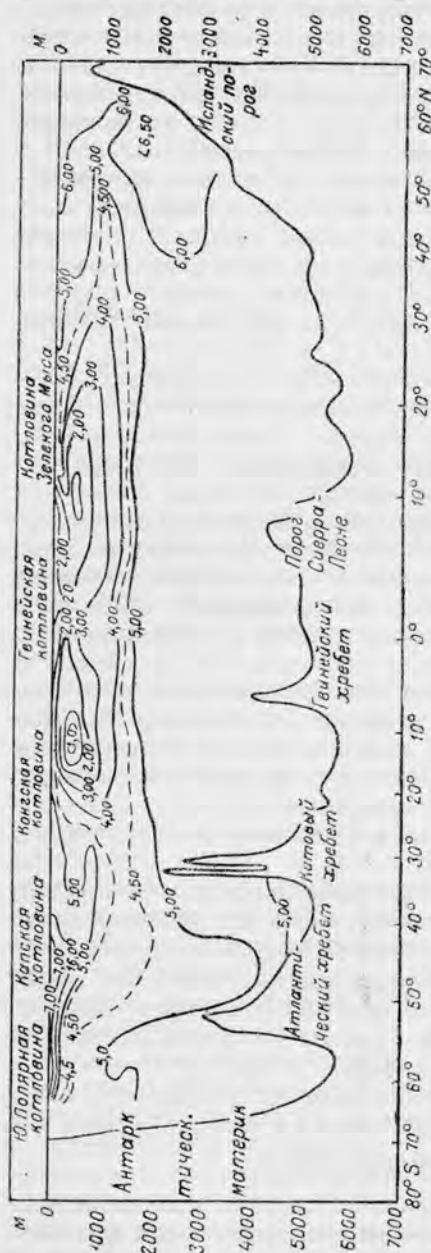


Рис. 59. Распределение кислорода в воде восточной половины Атлантического океана от 80° с. ш. до 65° ю. ш. вдоль его восточных берегов (по Ваттенбергу).

слоях обычно близко к равновесию с атмосферой и изменяется примерно от 4—5 мл/л в Арктике до 8 мл/л в тропических широтах. Распределение кислорода в морях по глубинам в сильнейшей мере зависит от динамики водных масс: горизонтальных и вертикальных течений и волнения. Совершенно ясно, что при громадных глубинах океана и действии источников кислорода только в верхних слоях содержащийся в глубинных слоях O_2 мог бы легко израсходоваться при окислительных процессах, если бы не было поступления его с поверхности.

Общее схематическое распределение кислорода по глубинам хорошо видно на примере наиболее изученного Атлантического океана. Как видно из рис. 59, изображающего содержание O_2 по разрезу восточной части Атлантического океана, основная масса глубинных вод ниже 1500 м сравнительно хорошо аэрирована и содержит O_2 более 5 мл/л, что соответствует примерно 70—90% насыщения. Обогащенность кислородом глубинных слоев Атлантического океана обусловлена проникновением опускающихся холодных ан-

арктических и арктических вод, содержащих значительные

количества O_2 . Это хорошо видно и по наклону изооксиген (рис. 59) от районов высоких широт к тропикам. Относительно высокому содержанию O_2 на этих глубинах способствуют и низкие температуры воды, замедляющие окислительные процессы.

Выше (1400—200 м) расположен второй слой, обедненный кислородом, количество которого колеблется от 4 до 1 мл/л и ниже. Низкое содержание O_2 в этом слое является следствием усиленного потребления O_2 на окисление многочисленных органических остатков отмерших организмов при сравнительно высокой температуре воды.

Наконец, третья — верхняя, хорошо аэрируемая и богатая фитопланктоном зона — наиболее богата кислородом. Мощность этой зоны определяется глубиной воздействия гидрометеорологических условий при сезонных колебаниях, т. е. около 200—300 м. Вместе с тем и эта зона стратифицирована в отношении распределения кислорода и содержание последнего определяется здесь температурой воды, изменяющейся в течение года. При наличии термоклина хорошо аэрированным оказывается только самый верхний слой воды, находящийся выше температурного скачка — эпиталасса. Глубже, начиная с нижней границы эпиталассы, содержание кислорода понижается.

Эта последовательность часто нарушается характером распределения фотосинтезирующего фитопланктона, максимальное количество которого не связано с самым верхним слоем воды, а обычно находится на некоторой глубине. Местонахождение слоя интенсивного фотосинтеза в отдельных водах различно в разные сезоны года и в основном зависит от силы освещения и количества питательных солей. При глубине слоя максимального фотосинтеза до 50 м в высоких и средних широтах, он может доходить до 50—100 м в экваториальных водах.

Относительное содержание кислорода в пределах термоклина часто может возрастать еще и вследствие явления гистерезиса, наступающего при повышении температуры насыщенных кислородом слоев. Пересыщение воды кислородом под влиянием той или другой причины постоянно наблюдается в морях, причем часто в значительных размерах. Так, Кнудсен наблюдал в поверхностных слоях Атлантического океана содержание O_2 115%, а Н. М. Книпович в Баренцовом море — до 120%. При нарушении термической стратификации под влиянием зимнего охлаждения в высоких и средних широтах и сильного ветрового воздействия и опускания осолоненных поверхностных слоев в экваториальных водах содержание O_2 выравнивается во всей верхней зоне.

Приведенная схематическая картина распределения кислорода в Атлантическом океане в общих чертах наблюдается и в других океанах. В тропических широтах западной части

Тихого океана на глубинах 400—500 м замечено понижение содержания O_2 до 0,03 мл/л, т. е. до 0,5% насыщения. В Тихом океане, в области экваториального противотечения, на глубинах 70—500 м содержание O_2 падает до 0,1 и 0,5 мл/л, так же как и в Индийском (против Бомбея), где на глубинах до 1000 м количество O_2 понижается до 0,1 мл/л. В глубинных же зонах обычно наблюдается хорошая аэрация вследствие субполярного происхождения вод глубинных течений.

В прибрежных зонах, мелких заливах, а также при штиле у поверхности моря в содержании O_2 наблюдаются суточные изменения.

Азот. Содержание азота, соответственно большему его парциальному давлению в атмосфере, в водах морей выше кислорода и при 0° и $S'_{00} = 35$ достигает 14,4 мл/л.

Распределение азота по глубинам вследствие его химической интенсивности в основном зависит только от физических условий, определяющих растворимость. Поэтому изучение его содержания в сопоставлении с количеством имеющегося кислорода представляет интерес как показатель отклонения содержания O_2 от того количества, при котором эти газы были абсорбированы из атмосферы. На содержание N_2 в некоторых случаях влияют биологические процессы: понижение — под действием фиксирующих азот бактерий и повышение — при процессах денитрификации.

Двуокись углерода. CO_2 присутствует в морской воде в очень малых концентрациях — в пределах десятых долей мл/л. Вместе с тем, несмотря на столь малое содержание, общее количество соединений угольной кислоты в Мировом океане очень велико и значительно превосходит количество ее в атмосфере. Растворенная в морской воде CO_2 имеет большое значение. Наличие ее определяет существование в море органической жизни, для которой CO_2 является источником углерода при построении первичного вещества. В процессе круговорота CO_2 в пределах: атмосфера — литосфера — гидросфера, двуокись углерода океана является одним из важных звеньев, обуславливающих переход углерода из атмосферы в состав минералов. Наконец, CO_2 морской воды способствует поддержанию стабильного содержания ее в атмосфере.

Малое содержание CO_2 в морской воде является результатом установившегося равновесия между CO_2 в морской воде и CO_2 в атмосфере, поэтому воды у поверхности имеют парциальное давление CO_2 (p_{CO_2}), близкое к p_{CO_2} в атмосфере. Так, по многочисленным наблюдениям Ваттенберга, p_{CO_2} в Атлантическом океане у поверхности очень близко к атмосферному ($3,3 \cdot 10^{-4}$ атм); по С. В. Бруевичу, в Баренцовом море p_{CO_2} наблюдалось в пределах $2,3—2,8 \cdot 10^{-4}$ атм и, по наблюдениям П. П. Воронкова, в заливе Петра Великого $2,3—3,7 \cdot 10^{-4}$ атм. С глубиной содержание CO_2 несколько увели-

чивается, особенно в тех зонах, где затруднен водообмен и где накапливаются остатки различных органических веществ. Так, в Атлантическом океане, у берегов Африки, на глубине около 400 м, Ваттенберг определил $p\text{CO}_2$, равное $12 \cdot 10^{-4}$ атм ($\text{pH} = 7,65$). Такого же увеличения CO_2 можно ожидать в полужакрытых морях, особенно при недостаточной вентиляции глубин и наличии впадин, отгороженных подводными барьерами.

Важным источником CO_2 для морей является материковый сток, доставляющий ионы HCO_3' , при переходе которых в CO_3'' выделяется CO_2 . В противоположность этим процессам, пополняющим CO_2 в океане, потребление его происходит при фотосинтетической деятельности организмов в верхней зоне до 100 м. Таким образом, в зависимости от соотношения в морской воде процессов потребления CO_2 и выделения его, отражающихся на величине pH и A , а также в зависимости от t° и $S'_{/00}$ вода поглощает из атмосферы CO_2 или, что бывает реже, выделяет его. Очевидно, что первое происходит преимущественно летом, а второе — зимой.

Аналитическое определение свободного CO_2 представляет большие технические трудности, поэтому его содержание обычно рассчитывают на основе существующего в морской воде карбонатного равновесия по известным величинам: щелочности A , pH , $S'_{/00}$ и t° . Расчет компонентов карбонатного равновесия (CO_2 , HCO_3' , CO_3'') для морской воды значительно сложнее, чем для пресной, так как вычислить коэффициенты активности ионов по формулам при столь значительной их концентрации нельзя, и для расчета приходится пользоваться таблицами, содержащими для каждой $S'_{/00}$ и t° величины констант равновесия. Подобный расчет карбонатного равновесия разработан для морской воды Международной комиссией в составе Буха, Гарвея, Ваттенберга и Гриппенберга. Здесь не представляется возможным привести изложение этого сложного расчета с многочисленными таблицами, но он в подробностях приводится в других работах¹.

Величины pH . Величины pH , зависящие главным образом от $p\text{CO}_2$, колеблются для морской воды в сравнительно узких пределах. Для поверхности океана колебания pH составляют 8,1—8,3. С глубиной, соответственно увеличению $p\text{CO}_2$, pH уменьшается, однако предельные величины, наблюдаемые в океане, не выходят из диапазона 7,6—8,4. Характерное для открытого океана изменение величин pH приводится на рис. 61.

Для отдельных районов с затрудненным водообменом при накоплении CO_2 величины pH могут быть еще более низкими, а для мелководных участков побережья — стать выше указанных пределов. Для районов, подверженных влиянию матери-

¹ С. В. Бруевич. Методика химической океанографии. М. 1933; С. В. Бруевич и С. К. Деменченков. Инструкция по производству химических исследований морской воды. Главсевморпуть, М. 1944.

кового стока, pH обычно несколько понижено, хотя нередко реки могут выносить воду, pH которой может быть более высоким, чем у морской воды.

Находясь в зависимости от интенсивности процессов продуцирования и потребления CO_2 , величины pH изменяются в определенной закономерности не только под воздействием CO_2 (обратно пропорционально), но и O_2 (прямо пропорционально), NO_3' и P (обратно пропорционально). Поэтому сезонные изменения величин pH соответствуют изменениям биогенных элементов и летом pH всегда выше, чем зимой (рис. 60).

Величины pH, приводимые в гидрохимической морской литературе, требуют оговорок относительно поправок, так как в величины pH, получаемые в экспедиционных условиях обычно колориметрическим способом, необходимо вводить „темпе-

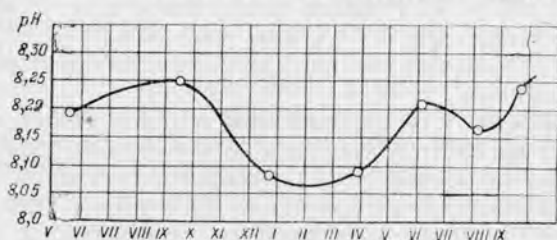


Рис. 60. Сезонное изменение величин pH для глубины 10 м Баренцового моря (72° с. ш. и $34^\circ 30'$ в. д.) (по Е. Крепсу и Н. Вержбинской).

ратурные“ и „солевые“ поправки. Существует несколько способов введения этих поправок. При введении температурных поправок применяются две формы вычисления: по Паличу (pH_P) и по Буху (pH_B)¹.

Величины pH_P справедливы при определенном условии: температура воды во время измерения pH должна быть равна температуре ее в момент взятия пробы в море, а температура буферных растворов при колориметрировании должна быть равна 18° , т. е. той температуре, при которой была произведена их проверка электрометрическим методом. Эти величины не являются „истинным“ выражением pH, но они удобны тем, что элиминируют влияние температуры воды, позволяют сравнивать величины pH для различных пунктов и глубин. Более близкими к „истинной“² величине pH являются pH_B , применяемые при различных физико-химических расчетах, не

¹ pH_B в международном обозначении принято с 1937 г. как pH_W .

² Величина, pH_W отличается от истинной величины pH, так как она основана на так называемых „единицах Серенсена“, сохраненных в данном случае в целях сравнимости и преемственности с полученными ранее величинами.

включающее ошибки за счет температурного изменения константы диссоциации индикатора. Между pH_p и pH_w существует следующая зависимость:

$$pH_w = pH_p + \alpha(18 - t_w),$$

где t_w — температура воды в момент взятия пробы в море, а α — коэффициент, значение которого для применяющихся при колориметрическом определении индикаторов будет следующее:

Тимоловый синий	+0,008
Крезоловый красный	+0,009
Феноловый красный	+0,007

В гидрохимической литературе в большинстве случаев приводятся величины pH_p , но, к сожалению, это обстоятельство часто не оговаривается.

Помимо того, существуют два способа введения „солевых“ поправок, широко принятые в СССР: выведенные на основе сравнения с буферным раствором при определении pH электрометрическим методом и более совершенные поправки (1937 г.), выведенные на основе определения pH непосредственно в морской воде с помощью стеклянного электрода. Последние величины отличаются от первых примерно на 0,05 pH .

6. Внутренние моря

Внутренние моря — глубоко вдающиеся в материк водоемы, водообмен которых с океаном ограничен или совсем отсутствует. При этом соленость воды, а в большинстве случаев и состав ионов, отличаются от Мирового океана. Влияние факторов, нарушающих однородность состава морской воды, проявляется здесь наиболее сильно, и гидрохимический режим этих морей весьма своеобразен.

В Красном море, глубоко вдающемся в материк, из-за преобладания испарения над притоком и осадками наблюдается повышенная по сравнению с океаном величина солености — около $40-42^{\circ}/_{00}$. В других внутренних морях, находящихся под сильным воздействием материкового стока, наоборот, наблюдается пониженная соленость. Например, в Балтийском море соленость воды равна всего $8^{\circ}/_{00}$, причем она последовательно уменьшается к востоку. В северной части Ботнического залива и в восточной части Финского залива соленость воды падает до $2-1^{\circ}/_{00}$. Понижена $S^{\circ}/_{00}$ и в полуизолированных от океана и подверженных воздействию больших рек морях — Белом ($29-32^{\circ}/_{00}$), Черном ($17-18^{\circ}/_{00}$) и Азовском ($11-12^{\circ}/_{00}$), а также в полуизолированных морях — Каспийском (от $3-4^{\circ}/_{00}$ на севере до $11-13^{\circ}/_{00}$ на юге) и Аральском ($10-12^{\circ}/_{00}$). Неоднородность

солености воды Аральского моря, обусловленную притоком речных вод и испарением, можно видеть на рис. 61.

Влияние материкового стока на внутренние моря не ограничивается изменением только их солености, но создает неоднородность и в содержании отдельных ионов, вследствие чего в ионном составе наблюдается отклонение от того постоянства соотношения между ионами, которое свойственно водам океана и открытых морей.

При вычислении $S^0_{/00}$ по формуле Кнудсена для внутренних морей получается погрешность, которая может сильно



Рис. 61. Изменение солености воды поверхностного слоя Аральского моря (по М. В. Федосову).

1 — менее 8‰, 2 — менее 9‰, 3 — менее 10‰,
4 — от 10 до 10,5‰, 5 — свыше 10,5‰.

искажить действительную соленость. Поэтому для многих внутренних морей специально установлены соотношения между $S^0_{/00}$ и $Cl^0_{/00}$ (табл. 70), или так называемые хлорные коэффициенты. Величина отклонения хлорного коэффициента для внутреннего моря от океанического соотношения между $S^0_{/00}$ и $Cl^0_{/00}$ характеризует степень метаморфизации воды данного моря под действием материкового стока. Она будет зависеть от степени изолированности моря, размера и химического состава воды речного стока, величины испарения и некоторых других факторов. Метаморфизация ионного состава внутренних морей в зависимости от степени разобщенности хорошо заметна, если сравнить эти моря с океаном (табл. 71). Наиболее метаморфизован Каспий, который только благодаря своему большому размеру и притоку пресной воды не превратился в соленое материковое озеро. Черное море, имеющее ограниченное сообщение с океаном, занимает промежуточное положение между океаном и Каспием.

В ионном составе воды Каспия соответственно составу речных вод наблюдается повышенное относительное содержание SO_4^{--} , CO_3^{--} , Mg^{++} , Ca^{++} и, наоборот, пониженное — Cl^- и Na^+ .

Хлорные коэффициенты некоторых морей СССР

Объект	Соотношение S^{0}_{00} и Cl^{0}_{00}	Автор
Океан	$S^{0}_{00} = 1,8050 \cdot Cl^{0}_{00} + 0,030$	Кнудсен и Серенсен
Черное море . . .	$S^{0}_{00} = 1,8154 \cdot Cl^{0}_{00}$	Баярунас ¹
Каспийское море . .	$S^{0}_{00} = 2,35 \cdot Cl^{0}_{00}$	Бруевич
" " "	$S^{0}_{00} = 2,36 \cdot Cl^{0}_{00} + 0,14$	Мусина и Микей
Балтийское море . .	$S^{0}_{00} = 1,8050 \cdot Cl^{0}_{00} + 0,115$	Заринс и Озолина ²
Рижский залив . . .	$S^{0}_{00} = 1,805 \cdot Cl^{0}_{00} + 0,13$	То же

Ионный состав внутренних морей СССР по сравнению с океаном

Ионы	Океан ($S^{0}_{00} = 35$)		Черное море		Каспийское море (по А. А. Мусиной)		Аральское море (по Ф. Ф. Бадеру)		
	‰	‰ экв	‰	‰ экв	‰	‰ экв	‰	‰ экв	
Na ⁺ . . .	10,707	38,50	5,3214	38,5	3,1698	30,82	2,263	28,39	133,42
K ⁺ . . .	0,387	0,82	0,2086	0,86	0,1043	0,61	0,081	0,99	2,66
Mg ⁺⁺ . . .	1,317	8,95	0,6481	8,83	0,3636	13,88	0,490	13,61	60,10
Ca ⁺⁺ . . .	0,449	1,73	0,2464	2,03	0,7309	4,19	0,556	6,88	18,14
Cl ⁻ . . .	19,343	45,10	9,6294	44,98	5,407	35,23	3,502	30,10	152,5
Br ⁻ . . .	0,067	—	0,0314	—	0,0068	0,23	0,0025	—	62,75
SO ₄ ⁼⁼ . . .	2,688	4,63	1,3050	4,5	3,0125	14,49	3,130	19,11	46,3,36
HCO ₃ ⁻ . . .	0,097	—	—	—	—	0,78	—	—	—
CO ₃ ⁼⁼ . . .	0,006	0,20	0,0803	0,41	0,1026 ²	0,78	0,194 ²	1,15	432,98

Различие в соотношении ионов в воде Каспия и океана позволило С. В. Бруевичу вычислить примерное время, необходимое для этой метаморфизации. Если допустить, что общее содержание в Каспии Cl' и SO_4'' (удобно брать для расчета наиболее устойчивые в растворе ионы) соответственно равно a и b тонн, а годичный вынос реками в Каспий этих ионов составляет a' и b' , то в ту эпоху (n лет назад), когда отношение Cl' к SO_4'' было аналогично океаническому (т. е. 7,186), общее содержание Cl' в море было на $n \cdot a'$, а SO_4'' на $n \cdot b'$ тонн меньше, чем теперь. Так как отношение существовавших

¹ Сухой остаток при определении солёности сделан не по Серенсену.

² HCO_3^- выражен в $CO_3^{==}$.

тогда количеств Cl' и SO_4'' в Каспии было равно 7,186, то справедливо следующее выражение:

$$\frac{a - n \cdot a'}{b - n \cdot b'} = 7,186,$$

откуда легко находится число лет — n .

Применяя подобный расчет в отношении Cl' и SO_4'' , С. В. Бруевич определил число лет, необходимое для метаморфизации вод Каспия (с учетом потерь в Кара-Богаз-Голе), т. е. возраст самостоятельного существования Каспия в 10 600 лет, а при расчете по Cl и Mg'' и Cl' и Ca'' (с учетом выпадения определенных количеств в осадок) — в 13 700 лет.

Еще большее различие в составе ионов, по сравнению с океаном, наблюдается в воде Аральского моря, где содержание SO_4'' достигает 19% экв. Но прошлое Арала, его значительно меньший, по сравнению с Каспием, размер и мощный, сильно минерализованный речной сток заставляют предполагать, что современный ионный состав его сформирован реками.

Наконец, еще большей метаморфизации может подвергнуться солевой состав лиманов или заливов, полностью или частично обособившихся от моря, которые при этом превращаются в самосадочные озера.

Таблица 72

Содержание некоторых ингредиентов химического состава воды
Черного моря

Глубина, м	$\text{Cl}^{\text{‰}}$	P мг/м ³	NO_3' мг/м ³	NH_4' мг/м ³	H_2S мл/л	N_2 (‰ насыще- ния)
0	10,27	34	71	69	0	100
50	11,04	48	99	53	0	100
75	—	60	—	—	0	100
100	11,75	79	84	78	0	100
150	—	175	—	—	0,088	—
175	—	211	—	—	0,216	—
200	12,08	202	86	225	0,470	102
300	12,37	231	8	366	1,480	102,3
500	12,50	272	0	722	3,779	103,6
1 000	12,63	315	0	1 079	5,637	104,7
1 500	12,64	—	0	1 117	6,169	104,5
2 000	12,64	348	0	1 262	5,796	103,6
3 000	—	360	—	—	—	—

Изолированность внутренних морей от общей системы океанических течений создает затрудненную вентиляцию их глубин. Это обстоятельство, наряду с увеличением воздействия вод материкового стока, объясняет своеобразный гидрохимический режим их глубоководной части. Последнее особенно отражается на содержании растворенных газов и ионов,

подверженных воздействию микроорганизмов. Ярким примером своеобразного гидрохимического режима глубоководной части внутренних морей является Черное море, отсутствие в котором глубинных течений и глубоко проникающей вертикальной циркуляции создает ниже 200 м очень мало вентилируемую восстановительную зону, с резким изменением в ней содержания газов и некоторых ингредиентов (табл. 72)

Наиболее характерным для воды Черного моря является резкое уменьшение O_2 с глубиной. Содержание O_2 становится крайне малым начиная с 200 м и совершенно исчезает ниже 500 м, наряду с появлением H_2S с 150 м (рис. 62а и 62б), количество которого с глубиной возрастает до 5—6 мл/л. Появление последнего объясняется восстановлением сульфатов в анаэробных условиях десульфатирующими

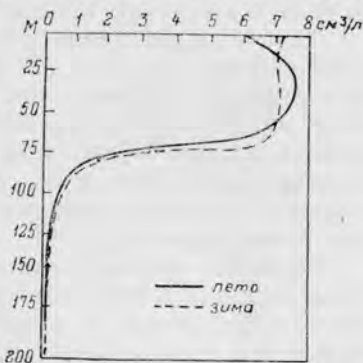


Рис. 62а. Распределение O_2 в Черном море в слое от поверхности до 200 м.

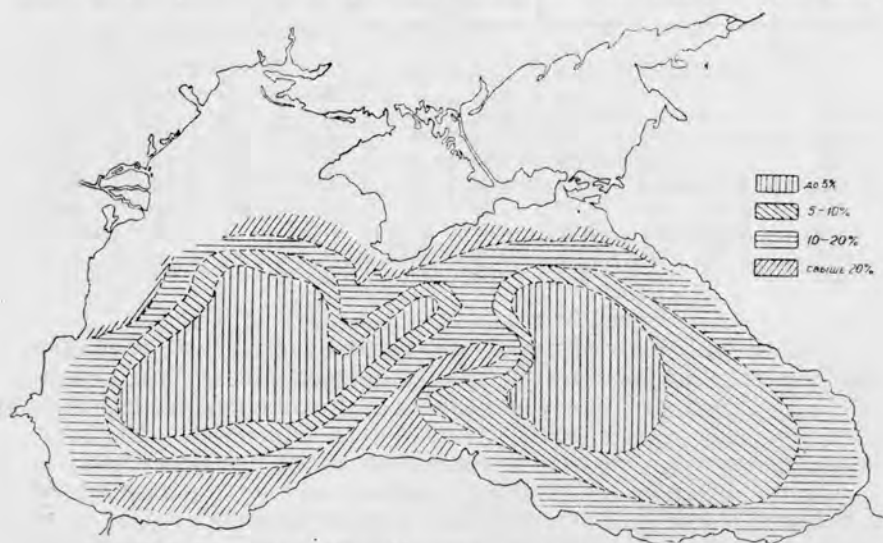
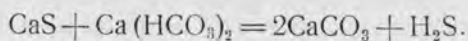


Рис. 62б. Содержание O_2 в Черном море на глубине 100 м (в ‰).

бактериями в присутствии органического вещества по схеме
 $CaSO_4 + 2C = CaS + 2CO_2$; $CaS + 2H_2O + 2CO_2 = Ca(HCO_3)_2 + H_2S$;
 и



Поэтому наряду с появлением H_2S замечается уменьшение с глубиной относительного содержания $SO_4^{''}$ и увеличение HCO_3' . Проникающий при диффузии выше 200 м H_2S быстро окисляется и вновь превращается в $SO_4^{''}$.

Другой характерной особенностью Черного моря является исчезновение глубже 200 м NO_3' и резкое повышение NH_4' . Это явление связано с тем, что в глубинной восстановительной зоне интенсивно протекает процесс минерализации опускающегося органического вещества и сопутствующий ему процесс нитрификации. При этом образующиеся NO_2' и NO_3' , с одной стороны, восстанавливаются до NH_3 , а, с другой — разлагаются при денитрификации.

Распадом органического вещества при аккумуляции образующихся продуктов объясняется и резкое увеличение с глубиной содержания Р, в несколько раз превышающего содержание его в воде океана.

Таблица 73

Среднее содержание некоторых ингредиентов в воде Каспийского моря (южная часть, 25/VIII—12/X 1934 г.)
(по С. В. Бруевичу)

Глубина, м	t°	Cl°/00	pH	O ₂ мл/л	H ₂ S мл/л	NO ₂ ' мг N/л	NO ₃ ' мг N/л	P мг Р/л	Si мг Si/л
0	24,18	5,38	8,44	5,35	0	0	0	0,3	226
10	—	—	8,45	5,39	0	0	0	0,1	212
25	—	—	8,42	5,54	0	0	0	0,1	245
50	9,58	5,32	8,22	5,15	0	0,1	0	2	331
100	7,11	5,34	8,09	4,36	0	0,1	83	11	547
200	6,14	5,37	8,00	3,31	0	0	161	24	749
400	5,90	5,40	7,90	2,05	0	0	161	41	1 315
600	5,93	5,42	7,81	0,42	0	0	64	49	2 116
800	5,96	5,40	7,74	0,02	0,18	0	0	—	—
800	—	—	—	0,04	0,29	0	0	65	2 742

Слабое перемешивание слоев воды на больших глубинах способствует неравномерности в распределении ионов в Черном море. Это явление усиливается под влиянием опреснения материковым стоком, в результате чего соленость поверхностных слоев оказывается значительно ниже, чем глубинных.

Очень сходная с Черным морем картина наблюдается и в Каспийском море (табл. 73), хотя несколько лучшая вентиляция глубин Каспия создает сравнительную равномерность в распределении ионного состава по глубинам и только содержание растворенных газов и биогенных элементов резко изменяется по вертикали. С. В. Бруевич делит по химическим особенностям Каспийское море на две вертикальные зоны: зону обеднения биогенными элементами (от поверхности до 100 м) и зону их аккумуляции (от 100 м и ниже). Верхняя зона

обеднения характеризуется малым содержанием NO_3' , P, Si, особенно в слое интенсивного фотосинтеза (выше 25—50 м). Зоне аккумуляции, наоборот, свойственно резкое повышение в содержании биогенных элементов (кроме NO_3') и падение O_2 , которое у дна южного Каспия исчезает полностью, причем наряду с этим появляется H_2S , хотя и в весьма малом количестве (до 0,29 мл/л). В Аральском море вследствие меньших его глубин неоднородность состава, обусловленная влиянием материкового стока, больше проявляется в горизонтальном направлении, чем в вертикальном (рис. 63).

Влияние вод материкового стока сказывается на внутренних морях и в сторону увеличения парциального давления CO_2 в воде, которое из-за выделения CO_2 при переходе HCO_3' в CO_3'' обычно выше атмосферного; таким образом, внутренние моря отдают CO_2 в атмосферу, отличаясь этим от океана. Так, для Черного моря $p\text{CO}_2$ колеблется в пределах

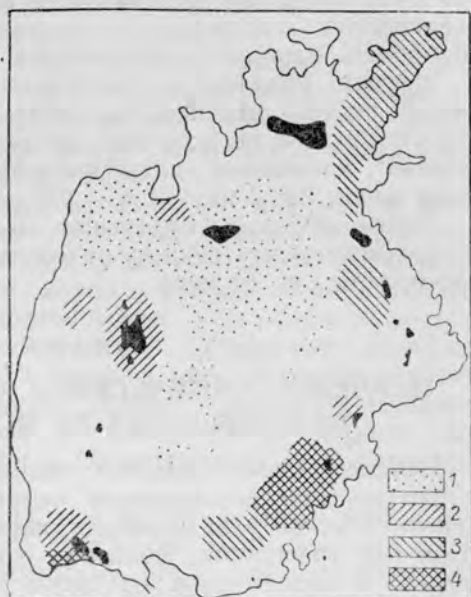


Рис. 63. Распределение щелочности воды в поверхностном слое Аральского моря (по М. В. Федосову).

1 — отрицательная; 2—до 2; 3—выше 2; 4—выше 3.

Таблица 74

Изменение кислорода с глубиной в Балтийском море (у о. Готланд) 25/V 1931 г. (по Б. Шульцу)

Глубина, м	$\text{S}^{0/00}$	O_2 мл/л	t°
0	7,18	9,11	4,68
20	7,21	9,08	3,77
40	7,27	9,01	2,18
60	7,30	8,96	1,81
80	9,54	2,86	4,32
100	10,28	2,50	4,70
125	11,11	1,91	5,02
150	11,51	1,05	5,07
175	11,47	0,44	4,92
200	11,78	0,22	4,78
228	12,23	0,00	4,73

$3,5-5,5 \cdot 10^{-4}$ атм, а для Каспийского моря, по С. В. Бруевичу, — от $3,2 \cdot 10^{-4}$ до $4,5 \cdot 10^{-4}$ атм.

Резкое изменение в содержании гидрохимических ингредиентов с глубиной при недостаточной вентиляции глубинных слоев наблюдается и в ряде других морей, имеющих нарушенный водообмен. Например, в Балтийском море, по данным Б. Шульца, у острова Готланд в углублении до 230 м наблюдается очень резкое падение O_2 (табл. 74). То же наблюдается и в Панамском заливе, где, по данным экспедиции на судне „Диана“, насыщение воды кислородом уже на глубине 50 м было равно 25%, на 150 м — 10%, а на 300 м — 2%.

Таким образом, отдельные моря отличаются по своему гидрохимическому режиму от океана, и тем сильнее, чем более обособлены они от него.

ГЛАВА X

ЗНАЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОДЫ ПРИ ПРАКТИЧЕСКОМ ЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИИ

Исключительно большое значение, которое имеет вода в практической деятельности человека, обуславливается применением ее во всех отраслях народного хозяйства (промышленности, транспорте, сельском хозяйстве) и в повседневной жизни. В зависимости от целей использования требования к химическому составу воды будут различны и во многих случаях он является решающей характеристикой. Здесь не представляется возможным подробно рассмотреть все многообразие применения природной воды в народном хозяйстве, как это делается в специальных работах, поэтому будут отмечены кратко только основные случаи.

1. Вода для хозяйственно-бытовых целей

В отношении использования воды для хозяйственно-бытовых целей населения химический состав ее имеет большое значение. Без химического анализа воды в настоящее время не обходится ни одно изыскание источника водоснабжения; он необходим для контроля любого действующего большого водопровода. При использовании сведений о химическом составе воды следует различать две задачи: 1) оценку качества воды в отношении физиологического действия на организм и пригодность ее для хозяйственных целей и 2) оценку пригодности водоема для водоснабжения, используя для этого данные о химическом составе воды как показатели санитарно-гигиенического состояния объекта.

1. Качество питьевой воды определяется прежде всего физическим восприятием человека. Хорошая питьевая вода

должна удовлетворять следующим требованиям: а) в ней должны отсутствовать вредные для организма вещества; б) она должна обладать небольшой минерализацией; в) она должна иметь удовлетворительные физические качества.

Присутствие в воде вредных примесей (Pb^{++} , Cu^{++} , As^{+++} , Zn^{++} , Hg^{++} , H_2S , органических веществ — фенолов и др.) — сравнительно редкое явление и большей частью связано со сбросом в водоемы промышленных вод. В отдельных случаях некоторые из этих веществ могут появиться в повышенном количестве и в природных условиях.

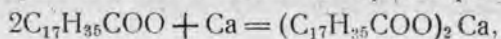
Величина минерализации воды является важнейшим критерием степени пригодности воды для питья. Неоднократно делались попытки установить единые нормы предельного содержания тех или иных ионов в природной воде. Однако вряд ли возможно и целесообразно устанавливать единые нормы для различных местностей. Правильнее подходить к разрешению этого вопроса регионально, учитывая реальные ресурсы питьевой воды, а также привычку местного населения. Естественно, что привычка и требования к питьевой воде в Средней Азии иные, чем в Ленинградской или Архангельской областях.

В настоящее время предложен ряд предельных норм содержания отдельных ионов в питьевой воде для некоторых местностей (табл. 75). Повидимому, эти нормы могут считаться предельными и для любых других районов. К воде, предназначенной для питья животных, требования должны быть такие же, хотя некоторые неприхотливые животные могут выносить и более минерализованную воду; верблюды и овцы, например, могут пить воду при преобладании ионов Na^+ и Cl^- с минерализацией до 9 г/кг.

Вопрос о том, в какой степени влияет вода такой минерализации на организм животных не изучен.

В отношении качества воды, подаваемой при постоянном централизованном водоснабжении, существуют нормы, утвержденные Всесоюзным комитетом стандартизации (ГОСТ 2874—45).

К ионам, придающим воде нежелательные качества при большом их содержании, относятся Ca^{++} и Mg^{++} . Вода в этом случае приобретает так называемую жесткость. Повышенная жесткость нежелательна при использовании воды для питья, так как при ее кипячении выпадает накипь. В такой воде плохо развариваются овощи, мясо, крупы, плохо заваривается чай. Жесткая вода вызывает повышенный расход мыла. Это важное в хозяйственном отношении обстоятельство объясняется тем, что ионы Ca^{++} и Mg^{++} образуют с высшими жирными кислотами стеариновой и пальмитиновой, натриевые и калиевые соли которых являются мылами, нерастворимые соли



и тем самым расходуется бесполезно часть мыла. Моющее действие мыла не может проявиться до тех пор, пока все ионы Ca^{++} и Mg^{++} не будут осаждены. Содержание в 1 л воды 1 мг-экв Ca^{++} или Mg^{++} создает при полном омыливании непроизводительный расход в 0,3 г чистого $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$, или около 1 г обычного мыла. Кроме того, качество тканей, стираемых в жесткой воде, сильно ухудшается из-за осаждения на волокнах кальциевых и магниевых солей жирных кислот. Это вызывает более быстрый (почти вдвое) износ тканей и отрицательно влияет на устойчивость красок.

Таблица 75

Нормы содержания ионов в питьевой воде (в мг/л) для Северного Кавказа и Средней Азии
(по П. Е. Граждан)

Характеристика воды	Сухой остаток	Na ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁻	Общая жесткость (в немецких градусах)
Северный Кавказ							
Хорошая	500—1000	—	—	—	80—200	180—480	20—30
Удовлетворительная	1000—2000	—	—	—	200—300	480—720	30—40
Допустимая	2000—2500	—	—	—	300—400	720—960	40—50
Предел	2500—3000	—	—	—	400—500	960—1200	50—60
Средняя Азия							
Хорошая	1500	400	150	75	600	600	30
Удовлетворительная	2000	500	250	125	700	800	45
Допустимая	2500	700	300	125	800	900	60
Предел	3000	800	350	150	900	1000	80

Жесткость воды, таким образом, определяется суммой многозарядных катионов, и ее в настоящее время, согласно ГОСТ 6055—51, принято измерять количеством мг-экв Ca^{++} и Mg^{++} , содержащихся в 1 л, т. е.

$$H = \text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}.$$

Для измерения малых величин жесткости существует по ГОСТ единица — микрограммэквивалент, которая равняется 0,1 мг-экв. Таким образом, 1 мг-экв жесткости соответствует содержанию 20,04 мгCa/л и 12,16 мгMg/л.

В технике величина жесткости до последнего времени выражалась так называемыми немецкими градусами: 1 немецкий градус соответствует содержанию 10 мгCaO в 1 л. При этом Mg^{++} пересчитывался на CaO. Эта форма является пережитком применявшейся ранее окисной формы выражения результатов анализа (в виде CaO, MgO, SO₃ и пр.) и во всех

отношениях менее удобна, чем миллиграммэквивалентная. 1 мг-экв равен 2,8 немецкого градуса.

В зависимости от величины жесткости можно различать следующие градации природных вод:

Очень мягкая	до 1,5	мг-экв	(до 4,2 нем. град)
Мягкая	1,5—3	"	(4,2—8,4 " ")
Умеренно жесткая	3—6	"	(8,5—16,8 " ")
Жесткая	6—9	"	(16,8—25,2 " ")
Очень жесткая	свыше 9	"	(свыше 25,2 " ")

Присутствие Fe даже в количествах несравненно меньших, чем Ca^{++} и Mg^{++} , сильно ухудшает качество воды. При содержании Fe свыше 1 мг/л вода при стоянии сильно мутнеет и приобретает затхлый запах и вкус. При большем содержании Fe употреблять воду для питья затруднительно. Помимо неприятных питьевых качеств, применение воды, содержащей Fe, сопряжено с появлением на ткани ржавых пятен.

Основное требование к физическим качествам воды — отсутствие у нее неприятных запахов и привкусов. Эти чисто физиологические ощущения почти не имеют количественных показателей, и удовлетворительной водой может считаться вода, не имеющая вкуса и запаха. Отрицательным свойством воды является наличие у нее цвета, обычно вследствие присутствия гумусовых веществ. Для городского водоснабжения воду с цветностью свыше 30—40° по платинокобальтовой шкале очищают введением в нее небольшого количества сернокислого алюминия и извести. В результате этого выпадающий в осадок гидрат окиси алюминия увлекает с собой находящиеся в воде органические вещества, обуславливающие цвет воды. Однако в северных районах пьют воду и при цветности до 200—300°, хотя вода имеет неприятный привкус. Хорошая питьевая вода должна быть прозрачной и не содержать грубых взвесей.

Путем специальных мероприятий можно улучшить качество питьевой воды, освободив ее фильтрованием от взвесей, хлорированием — от бактерий, введением специальных реактивов (коагулянтов) — от придающих воде желтую окраску гумусовых веществ, фильтрацией через уголь — от запаха, продуванием воздуха с последующей фильтрацией через песок — от железа. Вопрос подготовки воды детально рассматривается в специальных курсах водоснабжения.

2. Если в отношении характеристики физиологического восприятия воды человеком можно еще до некоторой степени руководствоваться теми или иными количественными нормами по химическому составу, то этого нельзя сделать при использовании данных о ее химическом составе для санитарно-гигиенической оценки водоема.

Если в первой задаче основное значение имели физико-химические сведения, то во второй они играют второстепенную роль, уступая место бактериологическому исследованию. При

наличии в воде водоема в данный момент загрязнений, легко определяемых как физическими и химическими, так и бактериологическими методами, и если установлен источник загрязнений, санитарно-гигиеническая оценка водоема не представляет особых затруднений. Сложнее обстоит дело, когда загрязнение невелико, или непостоянно, или же не исключена возможность появления его в будущем. В этих случаях обследование осложняется и требует периодических и комплексных исследований. В них входят геологическое, гидрогеологическое, гидрофизическое, топографическое, общесанитарное, физико-химическое, бактериологическое и биологическое обследования. Для каждой конкретной обстановки при оценке воды приходится учитывать весь комплекс местных условий и на его основе решать вопрос о надежности данного источника для водоснабжения.

Основную опасность в отношении загрязнения воды представляет попадание в нее со сточными водами фекальных отходов. В этом случае всегда имеется опасность появления в воде патогенных бактерий и возникновения эпидемических заболеваний. Именно с употреблением воды из недоброкачественных источников были связаны в большинстве случаев заболевания холерой, брюшным тифом, дизентерией. Присутствие патогенных бактерий не является постоянным в загрязненной воде, но они могут появляться эпизодически, и отсутствие их еще не говорит о надежности данной воды. Поэтому для выяснения возможной связи исследуемой воды с фекально-бытовыми водами пользуются биологическими или химическими показателями. Биологическим показателем служит присутствие в воде кишечных палочек (*Escherichia coli*), наличие которых указывает на попадание фекальных вод и возможное проникновение в воду патогенных бактерий. Интенсивность загрязнений характеризуется так называемым коли-титром, т. е. наименьшим количеством воды, содержащим одну кишечную палочку. Если, например, коли-титр равен 0,5 мл, то, следовательно, в 1 л воды содержится 2000 кишечных палочек. Хорошая питьевая вода должна иметь коли-титр не менее 100—250 мл.

Химический состав воды также выявляет возможность загрязнений воды органическими веществами. Показателем этого является увеличение содержания ингредиентов, связанных своим происхождением с распадом органического вещества, как NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , CO_2 , а также само органическое вещество, характеризующее окисляемостью. На загрязнение указывает увеличенное содержание спутника фекалий — Cl^- и косвенно указывает (главным образом для поверхностных вод) пониженное содержание O_2 , а нередко увеличение HCO_3^- , Ca^{++} и Mg^{++} . При этом имеет значение не абсолютное содержание ингредиентов, а отклонение его от того содержания, которое

имеется для данных веществ в соответствующих незагрязненных водах при этих же условиях. Например, содержание NO_3' в пределах до 1 мг/л в большинстве рек в зимний период является естественным, но повышение его до этого количества летом уже может вызвать подозрения на загрязнение. Увеличение NO_3' в грунтовых водах вблизи унавоженных пашен до 2—3 мг/л является естественным, но появление десятых долей мг/л в воде артезианских скважин уже является фактом, внушающим опасение.

Характерным показателем является NO_3' , который, будучи неустойчивым, при повышенном его содержании указывает на свежее загрязнение. Повышенное содержание NO_3' без NO_2' характеризует загрязнение в прошлом.

Особенно осторожно надо относиться к заключению по косвенным показателям. Так, например, в засушливых районах часто наблюдается содержание десятков и сотен Cl' мг/л, что является результатом климатических условий. Однако появление такого же количества в грунтовых и речных водах севера является аномальным и требует изучения его источников.

Сведения о химическом составе воды помогают выяснению ее происхождения. Так, например, сильное увеличение окисляемости речной воды может быть обусловлено подтоком как болотных, так и загрязненных грунтовых вод, поэтому характеристика цветности воды помогает разобраться в ее происхождении.

Вообще весь комплекс сведений о гидрохимическом режиме водоема позволяет сделать правильные выводы о ценности данного источника для водоснабжения. Трудно предусмотреть все многообразие возможных условий, но, обобщая, можно отметить, что в каждом случае, учитывая комплекс местных условий, необходимо устанавливать причину происходящих отклонений в химическом составе воды.

Загрязнение водоема в сильнейшей мере зависит от рода водного объекта. Наиболее легко загрязняются поверхностные воды, особенно небольшие реки, находящиеся в пределах промышленных и населенных пунктов. Из рис. 64 видно, насколько сильно влияют промышленные сточные воды содового завода на минерализацию воды р. Сев. Донец, а из рис. 65 видно влияние загрязнения сточных вод г. Орехово-Зуево на р. Клязьму.

Поступающие в реку сточные воды довольно быстро подвергаются в ней существенным изменениям: крупные взвеси осаждаются на дно, кислоты нейтрализуются карбонатными соединениями, сероводород окисляется или улетучивается, органическое вещество подвергается процессу минерализации, а болезнетворные микробы гибнут. Этот процесс естественного очищения водоема от загрязнений, поступающих со сточными водами, называемый самоочищением водоема, является причи-

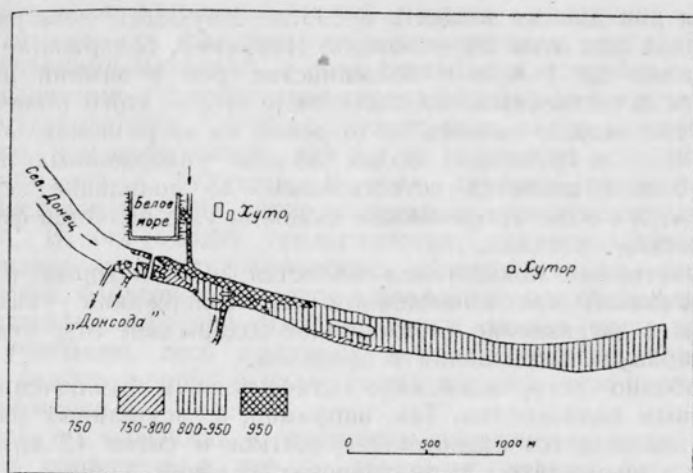


Рис. 64. Влияние сточных вод содового завода „Донсода“ на р. Сев. Донец, судя по величинам электропроводности воды ($K_{18} \cdot 10^{-6}$) (по Г. М. Долгову).

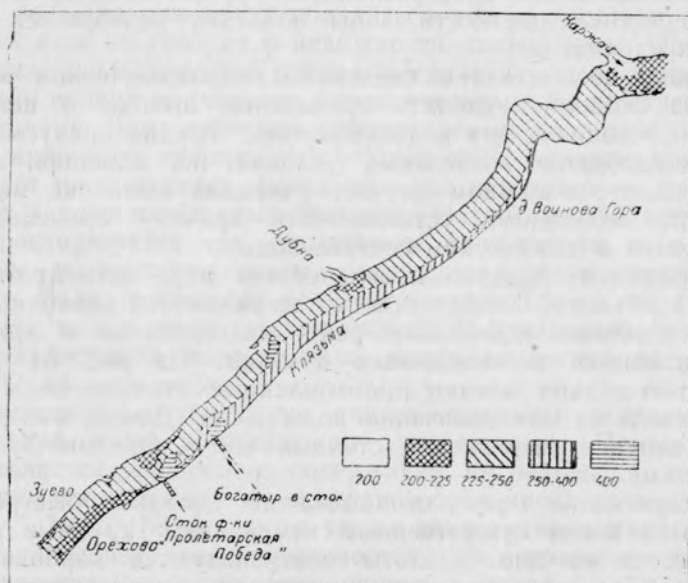


Рис. 65. Влияние сточных вод г. Орехово-Зуево на р. Клязьму, судя по величинам электропроводности воды ($K_{18} \cdot 10^{-6}$) (по Г. М. Долгову).

ной того, что поверхностные водоемы и водотоки не превращаются в загрязненные сточные канавы. Важнейшими факторами, определяющими интенсивность процесса самоочищения водоема, являются бактерии и организмы, разлагающие органическое вещество, а также степень аэрации воды. Для каждого открытого водоема существует определенный предел возможности его естественного самоочищения, и при превышении его химический состав воды подвергается резким изменениям.

По С. Н. Строгонову, можно допустить загрязнение реки промышленно-бытовыми водами при условии, чтобы величина отдельных показателей не превышала следующих пределов: для БПК¹ — около 2,0 мг/л, для NH_4 — около 0,1 мг N/л, для растворенного кислорода — летом 4,5 мг/л, для кишечной палочки 5–10 м.л. В зимний период, когда содержание кислорода уменьшается под влиянием других причин (грунтовое питание), можно допустить и меньшее содержание его.

Из подземных вод наибольшим загрязнениям подвергаются грунтовые. Трудно найти в густо населенных деревнях удовлетворительный в санитарно-гигиеническом отношении колодец. Вода в колодцах обычно сильно загрязнена, на что показывает содержание NO_3 , доходящее до нескольких десятков мг/л. Как правило, меньше загрязнены источники, особенно если они питаются водами нижних горизонтов. Глубоко залегающие артезианские воды лучше защищены от загрязнений с поверхности. Однако нередко можно встретить поверхностные загрязнения и на значительных глубинах. Это может происходить из-за просачивания поверхностных вод вглубь при наличии трещиноватых пород или поглощающих колодцев.

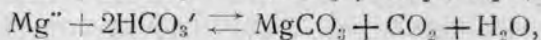
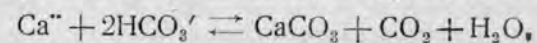
Контролем и охраной источников водоснабжения от загрязнений специально занимается Всесоюзная государственная санитарная инспекция (ВГСИ).

2. Вода для промышленно-технических целей

Вода, применяемая в промышленности, используется для питания паровых котлов, для охлаждения и многих других технических целей.

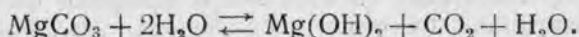
Особенно важное значение имеет химический состав воды, идущей для питания паровых котлов. Поэтому к ней предъявляются весьма строгие требования, из которых основное — это возможно малая жесткость.

При кипячении воды и уменьшении количества растворенного CO_2 карбонатное равновесие, изображаемое схемой



¹ БПК — биологическое потребление кислорода.

сдвигается в сторону реакции, протекающей слева направо. При дальнейшем нагревании происходит гидролиз карбоната магния:



Одновременно выпадают CaSiO_3 и MgSiO_3 , а при сильном испарении воды с увеличением концентрации выпадает CaSO_4 . Выпадающие осадки в зависимости от условий образуют накипь весьма различного состава и свойства, способствующую неравномерному нагреванию стенок котла, ведущую к непроизводительному пережогу топлива и часто создающую закупорку труб, а нередко и аварию котлов.

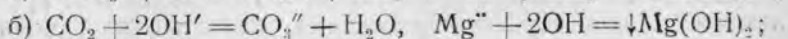
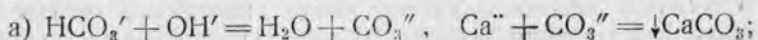
Жесткость воды (общую) подразделяют на устранимую (или временную), удаляемую кипячением воды, и постоянную, остающуюся после кипячения. Постоянная жесткость обусловлена присутствием в воде Ca^{++} и Mg^{++} , уравниваемых SO_4^{--} и Cl' , а также частично CO_3^{--} и OH' из-за некоторой растворимости CaCO_3 , MgCO_3 и Mg(OH)_2 . Кроме того, различают в зависимости от присутствующих катионов жесткость кальциевую и магниевую и от присутствующих анионов — карбонатную ($\text{H}_{\text{карб}} = \text{HCO}_3$ мг-экв) и остаточную ($\text{H}_{\text{ост}} = \text{H}_{\text{общ}} - \text{HCO}_3$ мг-экв).

Требования, предъявляемые к жесткости воды, питающей котел, в сильнейшей мере зависят от его конструкции.

В настоящее время только в самых неприхотливых котлах применяют воду с естественным химическим составом. Обычно для питания современных котлов вода подвергается предварительной обработке с целью удаления вредных для котла составных ее частей. Очистка от веществ, образующих накипь, может быть достигнута несколькими путями:

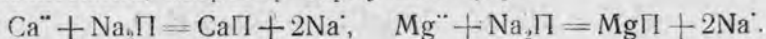
1) термическим способом, т. е. предварительным нагреванием воды до поступления ее в котел, в результате чего выпадают карбонаты Ca и Mg . Это имеет смысл при большой карбонатной и небольшой постоянной жесткости;

2) химическим путем, при котором в результате обработки воды химическими веществами осаждаются Ca^{++} и Mg^{++} . В качестве реагентов чаще всего употребляют известь и соду:



3) связыванием Ca^{++} и Mg^{++} добавлением мета- и пирогосфата натрия, в результате чего Ca^{++} и Mg^{++} выпадают в осадок;

4) катионным обменом Ca^{++} и Mg^{++} на Na^+ специальными смягчителями, например пермутитом (П)¹:



¹ П = $[\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{SiO}_2)_x \cdot (\text{Na}_2\text{O})_y \cdot (\text{H}_2\text{O})_z]$.

В последнее время большое распространение получают органические поглотители: катиониты (изготовлены путем конденсации фенолов с формальдегидом) и аниониты (из аминок-формальдегидных смол);

5) опреснение воды дистилляцией или электродиализом.

Из других компонентов химического состава воды, предназначенной для питания паровых котлов, вредным является значительное содержание Na^+ и K^+ , усиливающих вспенивание воды, SiO_2 , создающая прочно пристающую к стенкам накипь и присутствие органических веществ, разлагающихся при высоких температурах и вызывающих коррозию металла. Нежелательным также является повышенное содержание O_2 , CO_2 и H^+ .

Особенно повышаются требования к химическому составу воды для котлов высокого давления, для которых требуется почти дистиллированная вода. Менее требовательны котлы низкого давления. Для паротрубных котлов предельно допустимыми нормами жесткости воды следует считать 7 мг-экв; для котлов с дымогарными трубами — 5 мг-экв, для водотрубных — 2 мг-экв. Для мощных паровозов типа ФД и ИС допускается вода с жесткостью до 3,5 мг-экв, а для паровозов типа СО и Э — до 5 мг-экв.

Эксплуатационные нормы требуют, чтобы питательная вода для котлов, умягченная содово-известковым способом, имела жесткость не выше 0,24 мг-экв ($0^\circ,8$), а щелочность (карбонатную и гидратную) не выше 1,4 мг-экв (5°) жесткости. В случае дополнительного фосфатного умягчения остаточная жесткость не должна превышать 0,056 мг-экв ($0,2^\circ$). Вода, умягченная катионитовым способом, должна иметь жесткость не выше 0,036—0,054 мг-экв ($0,1$ — $0,15^\circ$). Для мощных барабанных экранированных котлов среднего давления (22—35 атм) питательная вода должна иметь жесткость 0,036 мг-экв ($0,1^\circ$). Содержание кислорода должно быть не выше 0,05 мг/л, CO_2 должно отсутствовать, а содержание HCO_3^- не должно превышать 97 мг/л в котлах среднего давления и 28—42 мг/л в котлах высокого давления.

Вопросы подготовки котловой воды подробно рассматриваются в специальных руководствах.

К воде, употребляемой для охлаждения, предъявляются менее строгие требования. Помимо низкой температуры, она должна иметь небольшую устранимую жесткость. Постоянная жесткость при этом имеет меньшее значение.

Вода, употребляемая при различных производственных процессах, регламентируется специальными требованиями каждого из производств.

Для производства, помимо общих санитарно-гигиенических требований и удовлетворительных физических качеств воды, желательной является небольшая ее жесткость, а в некоторых случаях недопустимым является повышенное содержание Fe,

Mg⁺⁺, NO₃⁻, NO₂⁻ и органических веществ. Особенно важен определенный химический состав воды для производств, связанных с биохимическими процессами (дрожжево-винокуренное, пивоваренное и др.).

3. Агрессивное действие воды на бетон

Под агрессивным действием воды подразумевается ее способность разрушать различные строительные материалы, воздействуя на них растворенными солями и газами или выщелачивая их составные части. Особое значение имеет агрессивное действие воды на бетонные сооружения, имеющие в настоящее время широкое распространение в строительной технике. Бетон представляет собой строительный материал, образующийся при затвердении цемента с песком и гравием или щебнем. Основным вяжущим веществом в бетоне является цемент, который даже после затвердения может при определенном составе воды разрушаться ею (рис. 66).

Практическое значение агрессивного действия воды на бетонные сооружения настолько велико, что ни одно сколько-нибудь существенное строительство не обходится без предварительного химического исследования водной среды. Изучение агрессивности воды и изыскание мер борьбы с ней получили развитие главным образом за последнее время, когда стало возможным глубже объяснить сущность процесса коррозии бетона на основе современных воззрений химии. Много сделано для изучения коррозии бетона нашими советскими химиками, в частности академиком А. А. Байковым, И. Е. Орловым и др.

Согласно утвержденному в 1949 г. Государственному общесоюзному стандарту „Признаки и нормы агрессивности водной среды“ (ГОСТ 4796—49) и дополнению ВНИИГ им. Веденеева к новому проекту ГОСТ по этому же вопросу, различают следующие виды агрессивности:

1) углекислотную, 2) выщелачивающую, 3) общекислотную, 4) сульфатную, 5) магнезиальную.

Первые три вида агрессивности находятся в той или иной степени зависимости от карбонатного равновесия воды, и сущность их заключается в растворении карбоната кальция в бетоне, соприкасающемся с водой. Практически значение этого обстоятельства очень велико, так как разрушение защитного слоя бетона, состоящего из карбоната кальция, помимо непосредственного разрушения бетона облегчает воде выщелачивание свободной извести, а также способствует проявлению сульфатной и магнезиальной агрессии.

Отдельным видам агрессивности воды можно дать следующие характеристики.

1. Углекислотный вид агрессивности — разрушение бетона из-за растворения CaCO_3 под действием агрессивной угольной кислоты.

В поверхностных слоях бетона под действием CO_2 воздуха и воды из содержащейся в бетоне извести образуется слой CaCO_3 . Этот слой CaCO_3 в значительной мере предохраняет бетон от выщелачивающего действия воды, проникающей внутрь бетона, и возможности проявления других видов коррозии бетона (сульфатной и магниальной агрессии). Если содержание растворенного в воде CO_2 выше того количества, которое находится в равновесии с данным содержанием HCO_3^- , то такая вода может растворить часть CaCO_3 . Следовательно, для растворения CaCO_3 необходим избыток CO_2 по отношению к тому количеству CO_2 , которое является равновесным при данном содержании HCO_3^- . Часть этого избытка CO_2 идет непосредственно на перевод CaCO_3 в $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, а другая остается в виде CO_2 для повышения равновесного содержания CO_2 соответственно увеличивающемуся количеству HCO_3^- . Та часть CO_2 , которая вступает непосредственно в реакцию с CaCO_3 , называется агрессивной CO_2 .

В нормах предусматривается различное допустимое содержание агрессивной CO_2 в зависимости от величины HCO_3^- и общей минерализации, а также условий, в которых происходит агрессия (толщина конструкции, коэффициент фильтрации через грунт, наличие напора, сорт цемента). Минимальным содержанием агрессивного CO_2 , допустимым по нормам при наиболее опасных условиях, является 3 мг/л, при наименее опасных — 8,3 мг/л.

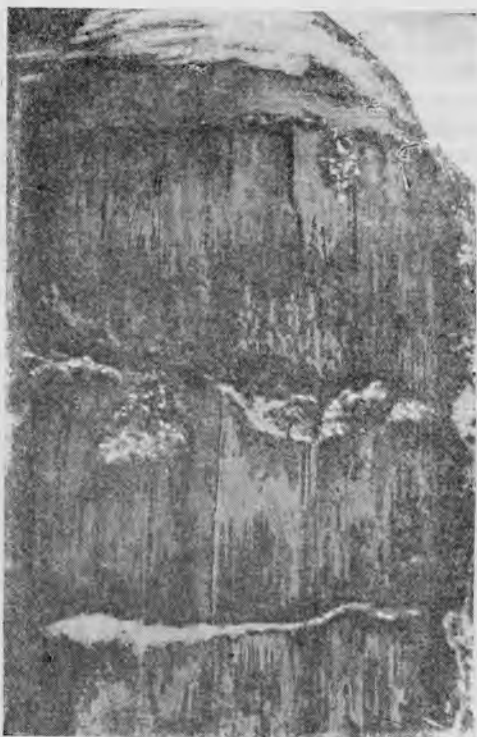


Рис. 66. Разрушение бетона и потеки извести на торце бычка Магнитогорской плотины (по В. А. Кинду).

2. Агрессивность выщелачивающая происходит за счет растворения CaCO_3 и вымывания из тела бетона несвязанной извести — $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В том случае, когда HCO_3' в воде содержится настолько мало, что равновесное ему содержание CO_2 оказывается меньше того, которое должно быть при данной температуре в равновесии с CO_2 в атмосфере, данная вода всегда будет способна растворять CaCO_3 . Последнее явление происходит из-за ненасыщенности воды ионами CO_3'' и HCO_3' , вследствие чего растворение CaCO_3 может происходить при любом содержании CO_2 , даже меньшем равновесного с атмосферой (0,6 мг/л). Наличие значительного количества агрессивной CO_2 при столь малом содержании HCO_3' особенно усиливает агрессивное действие воды.

В зависимости от сорта цемента и условий, в которых находится сооружение, вода согласно нормам обладает выщелачивающей агрессивней при минимальном содержании HCO_3' — от 0,4 до 1,5 мг-экв.

3. Общекислотный вид агрессивности обусловлен высоким содержанием ионов H^+ , из-за чего усиливается растворение CaCO_3 . Вода будет обладать данным видом агрессии, если pH ниже 5,0 (наихудшие условия), и 6,8 — при наименее опасных.

4. Сульфатный вид агрессии проявляется при большом содержании SO_4'' , в результате чего в случае проникновения воды в тело бетона при кристаллизации образуются соли ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, соль Деваля и др.), производящие вспучивание и разрушение бетона.

По нормам принято, что вода обладает сульфатной агрессивней в зависимости от условий, в которых находится сооружение, и содержания Cl' . При сульфатостойких цементах агрессия проявляется от содержания SO_4'' в 4000 мг/л и выше, а при обычных цементах — от 250 мг/л и выше.

5. Магнезиальный вид агрессии, так же как и сульфатный, проявляется в разрушении бетона при проникновении воды в тело бетона.

Этот вид агрессии возникает при высоких содержаниях Mg'' , предельно допустимое количество которого колеблется в зависимости от сортов цемента, условий конструкции сооружения и содержания SO_4'' в широких пределах — от 750 мг/л и выше.

Сульфатная и магнезиальная агрессия устанавливаются по нормам или путем постановки специальных экспериментов по изменению прочности в данной воде образцов, сделанных из определенного сорта цемента.

Суммарное действие первых трех видов карбонатной агрессии определяется, помимо указанных норм, и опытным путем — испытанием данной воды в отношении растворения карбоната кальция.

4. Вода для орошения почв

Выше было отмечено влияние химического состава грунтовых вод на засоление почв. Изучение этого вопроса представляет большое практическое значение для районов с засушливым климатом.

Помимо грунтовых вод, для искусственно орошаемых почв большое значение имеет также и солевой состав поливных вод. Хотя для орошения применяются преимущественно пресные воды, многолетнее применение поливных вод может вызывать в результате их испарения значительную аккумуляцию солей на орошаемых почвах. Так, например, по расчетам В. А. Ковда, количество солей, вносимых при современном объеме ирригационных вод ($1500 \cdot 10^6 \text{ м}^3$) на орошаемую часть Голодной степи, считая минерализацию воды р. Сыр-Дарьи $0,28 \text{ г/л}$, составляет ежегодно до $400\,000 \text{ т}$, т. е. в среднем до 2 т на 1 га , или 200 г/м^2 .

Предел нормально допускаемого содержания солей в поливных водах, по В. А. Ковда, составляет около 1 г/л . Наиболее крупные ирригационные системы Средней Азии и Закавказья (рр. Сыр-Дарья, Аму-Дарья, Зеравшан, Сох и др.) имеют воду с минерализацией, не превышающей эту величину. Но отсутствие пресных вод вынуждает во многих случаях применять для орошения и воды с большей минерализацией, как, например, воды рр. Аракса ($300\text{—}1400 \text{ мг/л}$), Шариад-Дарьи (до 3 г/л), Атрек ($1\text{—}9 \text{ г/л}$). Подобные величины минерализации поливных вод могут вызвать при соответствующих условиях засоление почв, снижение урожая и даже его гибель.

Опасность этого засоления будет определяться гидрогеологическими условиями орошаемой местности. В случае естественного дренажа, создающего отток вод с орошаемого района, или в случае глубокого залегания грунтовых вод значительного накопления солей наблюдаться не будет. Однако при близком расположении к поверхности грунтовых вод, плохо фильтрующихся грунтах и отсутствии дренажа засоление будет протекать весьма интенсивно. В этом случае поливные воды еще больше повышают уровень грунтовых вод и усиливают их испаряемость, в результате чего соли, вносимые с поливными водами, будут суммироваться с солями грунтовых вод, усиливая засоление почв.

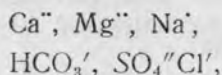
Твердо установленных норм на состав воды для орошения до сих пор не выработано. Причиной этого является прежде всего многообразие возможных условий полива и дренажа, в зависимости от чего допускаемые величины минерализации воды могут варьироваться в весьма широких пределах. Нормирование затрудняется и разнообразием почв, климатических условий, качественного и количественного состава оросительной воды.

Вода с минерализацией до 1 г/л может считаться удовлетворительной для всех условий орошения. Содержание до 1,5 г/л при плохих условиях дренажа и плохо фильтрующихся грунтах, повидимому, должно считаться предельным. Для легких или хорошо дренируемых почв допустима минерализация воды до 3 г/л.

Помимо величины минерализации качество оросительной воды зависит и от ее ионного состава.

Наиболее вредными считаются воды, если в эквивалентном отношении $\text{HCO}_3' > \text{Ca}'' + \text{Mg}''$ (I тип). В этом случае вода приобретает слабо щелочную реакцию, вредно отражающуюся на растениях. При испарении на почвах образуется сода.

Если условно допустить, что при испарении воды будут выпадать соли при комбинировании ионов в следующей последовательности:



то можно получить приближенное представление о характере солей, которые будут поступать в почву из данной воды и, следовательно, определить ее пригодность для орошения.

В отношении засоления почв при орошении считаются вредными соли NaCl , Na_2SO_4 , MgSO_4 и особенно Na_2CO_3 . Не причиняющими вред при умеренном содержании считаются соли CaSO_4 , MgCO_3 и CaCO_3 .

Чтобы количественно характеризовать качество оросительной воды по ионному составу, часто применяют так называемый ирригационный (щелочный) коэффициент.

Величина щелочного коэффициента вычисляется для вод различного типа (стр. 108) по следующим формулам:

1) для третьего типа

$$K_a = \frac{2040}{\text{Cl}'},$$

2) для второго типа

$$K_a = \frac{6620}{\text{Na}' + 2,6 \cdot \text{Cl}'},$$

3) для первого типа

$$K_a = \frac{662}{\text{Na}' - 0,32 \cdot \text{Cl}' - 0,43 \cdot \text{SO}_4''},$$

где Na' , Cl' , SO_4'' — содержание соответствующих ионов в мг/л. В зависимости от величины K_a оценивается качество поливной воды по нормам:

$$\begin{aligned} K_a > 18 & \text{— качество воды хорошее,} \\ K_a \text{ от } 18 \text{ до } 6 & \text{— качество воды удовлетворительное,} \\ K_a \text{ от } 5,9 \text{ до } 1,2 & \text{— качество воды неудовлетворительное,} \\ K_a < 1,2 & \text{— качество воды плохое.} \end{aligned}$$

Однако к применению величин щелочного коэффициента следует относиться осторожно, так как он выведен не для отечественных почв.

Степень влияния химического состава воды на почвы зависит, помимо всего сказанного, от общих мелиоративных и агротехнических условий. Так, по А. Н. Костякову, допустимое содержание солей в воде, при прочих равных условиях, может быть и большим:

1) на хорошо проницаемых почвах, не подстилаемых водупорным слоем или безотточными грунтовыми водами, где не происходит накопления солей;

2) если применять небольшие оросительные нормы, т. е. поливы делать малыми порциями, но более часто, чтобы не вводить в почву много солей и в то же время не создавать в верхних слоях почвы высокой концентрации почвенных растворов;

3) при хорошей агротехнике, позволяющей создавать и поддерживать комковатую структуру почвы и накапливать в почве атмосферную влагу, снижающую концентрацию солей (травопольный севооборот с большим процентом трав, применение навозного и зеленого удобрений, зябь и пр.);

4) если в данной местности после оросительного сезона выпадают осадки, достаточные для естественной промывки накапливающихся в почве солей.

5. Биологические процессы в природных водах

Биологические процессы, протекающие в водоеме, как было видно выше, тесно связаны с химическим составом его воды. Поэтому возможность существования организмов и их развитие зависят от химического состава воды. В зависимости от величины минерализации воды, являющейся средой для организмов, последние делятся на стеногалинные (которые могут жить только в определенных условиях в отношении минерализации воды) и евригалинные (способные переносить значительные изменения в минерализации воды).

Рыбы, в частности, подразделяются на пресноводные и морские. Высокие концентрации солей действуют губительно на рыб, они не могут обитать в соляных озерах и, попадая в засоленные лиманы и заливы, как, например, Кара-Богаз-Гол, гибнут. Наивысший предел солёности, при которой встречались рыбы, составляет около 60‰.

Не меньшее значение для рыб имеет содержание в воде растворенного кислорода.

Некоторые рыбы очень требовательны к режиму растворенного в воде кислорода и, например, для форелей требуется содержание около 8—12 мг O_2 /л. Для прудовых рыб (караси, карпы, лещи и др.) содержание O_2 может быть 6—8 мг/л.

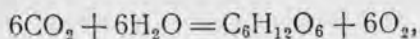
При понижении O_2 до 3 мг/л рыбы стремятся уйти из данной зоны. Понижение до 1 мг O_2 /л вызывает гибель (заморы) рыбы. Это явление нередко наблюдается в мелких прудах и озерах подо льдом в результате интенсивных окислительных процессов, происходящих в воде и иловых толщах, а также в реках в зимний период при глубинном грунтовом и болотном питании. Заморы по этим причинам часто происходят даже на таких больших реках, как Волга и Обь (на участке от устья р. Томи до устья р. Иртыша).

В гидробиологии — „... комплексной биологической науке, имеющей своим объектом единство водных организмов и среды, изучающей биологическую продуктивность водоемов через продуктивность водных организмов ...“ (В. И. Жадин) — биологические процессы рассматриваются во взаимосвязи с химическим составом воды. Здесь не представляется возможным подробно рассматривать сложные вопросы экологии водных организмов, поэтому отметим лишь одну из сторон использования сведений о химическом составе воды в гидробиологии для решения вопросов продуктивности.

Тесная связь, существующая между химическим составом воды и развитием органической жизни, намечает путь использования данных по химическому составу воды для подсчета первичной биологической продуктивности (фитопланктона) водоемов, от которой зависит возможность развития и высших форм водных организмов. Понятие первичной продуктивности может быть до некоторой степени сравнимо с урожайностью на полях, и оно определяется количеством воссоздаваемого за определенный промежуток времени фитопланктона на единицу поверхности водоема (в килограммах, тоннах биомассы или калориях аккумулируемой энергии).

Знание потенциальной продуктивности вод отдельных водоемов или районов моря и знание возможных колебаний ее в отдельные сезоны года позволяет создать научный фундамент для рационального развития рыбоводства.

Для подсчета продукции на основе химических данных существует несколько способов. Метод, предложенный в свое время Пюттером и часто применяемый многими исследователями, основан на сравнении содержания растворенного O_2 в светлых и темных склянках с исследуемой водой, выдерживаемых определенный промежуток времени. В светлых склянках протекают процессы продуцирования и потребления O_2 , в то время как в темных — только потребления. Разность в содержании O_2 дает величину его, выделенную в процессе жизнедеятельности организмов за определенный промежуток времени. Если учесть, что фотосинтез протекает по суммарной реакции



то можно подсчитать, что 1 мг продуцированного O_2 соответствует 0,94 мг глюкозы. Отсюда, зная состав тех или иных организмов, можно подойти к определению веса образовавшегося органического вещества.

К более естественным условиям относится метод подсчета С. В. Бруевича, основанный на расчете продуцированного O_2 по разности между максимальным и минимальным содержанием O_2 в течение суток непосредственно в водоеме. Для большей точности определяется еще величина потребления O_2 , что можно сделать по уменьшению O_2 в темное время суток (O_{2n}) (разница между содержанием O_2 после заката и перед восходом солнца, деленная на число часов, дает величину часового потребления O_2). Вся суточная продукция выразится

$$P_{O_2} = \Delta O_{2\max} + K \cdot \Delta O_{2n} \cdot \frac{n}{24-n},$$

где $\Delta O_{2\max}$ — разность между максимальным и минимальным содержанием O_2 в течение суток; ΔO_{2n} — убыль O_2 за ночь; n — продолжительность дня в часах; K — коэффициент, равный отношению продолжительности времени от восхода солнца до послеполуденного максимума к продолжительности дня в часах, который принимается равным 0,85.

Недостаток этого метода заключается во влиянии динамических явлений в водоеме, а также в возможности влияния эвазии и инвазии кислорода.

Первичная продуктивность, выраженная в глюкозе, определяется величинами от десятых до нескольких миллиграмм на литр. Для Каспийского моря максимальная продуктивность равна, по С. В. Бруевичу, 3,65 мг/м² поверхности моря.

Первичную продуктивность подсчитывают и по количеству питательных солей, использованных фитопланктоном в течение вегетационного периода. Аткинс и Купер для Ламанша и Крепс и Вержбинская для Баренцова моря основывают расчет на разности фосфатов и некоторых других ингредиентов в столбе воды определенного сечения до начала вегетации и в период ее прекращения. Крепс и Вержбинская учитывают регенерацию, считая ее равной 60% увеличения количества фосфатов в толще воды, происшедшего в течение такого же периода времени, но после конца вегетации. Еще более уточняет этот метод П. П. Воронков, учитывающий регенерацию питательных солей не только до и после вегетации ионного периода, но и во время вегетации путем более частых наблюдений.

Уравнение баланса питательных солей имеет вид

$$V + E = K + R,$$

где V — первичный запас; E — количество регенирированных солей; K — количество их, потребленное организмами; R — остаток.

6. Поисковое значение химического состава воды

Тесная связь, существующая между химическим составом воды и породами, с которыми она соприкасается, позволяет наметить использование химического состава воды как средства для поисков полезных ископаемых. В природных условиях часто может случаться, что воды, встречая в близких к поверхности слоях рудную залежь, растворяют в той или иной мере составляющие ее компоненты и благодаря этому при выходе на поверхность содержат ионы металлов. Выше уже приводились примеры подобных вод, содержащих Al, Fe, Zn, Cu, Mn (стр. 160). Исследуя содержание металлов в воде реки в различных ее пунктах, можно наметить „очаги“ их распространения и соответственно рудные месторождения.

Современные методы анализа, особенно спектрографический и полярографический, позволяют определять весьма незначительное содержание металлов. Примером различного содержания тяжелых металлов (Cu, Zn, Cd, Pb, Co) в воде района полиметаллических месторождений могут служить наблюдения Е. А. Сергеева на Алтае (табл. 76). Из этой таблицы видно, как могут обогащаться воды рек металлами под влиянием выпадающих в них притоков.

Благоприятными условиями для проведения подобных поисков будет наличие окислительной зоны в сфере залежей, расчлененный рельеф местности и соответствующие гидрогеологические условия.

Таблица 76

Содержание тяжелых металлов в некоторых речных водах Заводинского района (Алтай)
(по Е. А. Сергееву)

Место	рН	Металлы, мг/л
Река Бухтарма	7—7,2	0,02
Устье Заводинской речки	7—7,2	0,07
Ручей, вытекающий из района горных выработок	6,8	1,5
Верховья Заводинской речки	7—7,2	0,03
Ручей, вытекающий из района горных выработок	6,8	2,85

Автором, при изучении золотосодержания в речных водах (Дальний Восток) в 1935 г., найдено повышенное содержание золота в воде ряда притоков. При среднем содержании в водах исследуемого района около 0,01 мг Au/л, в отдельных случаях в районах притоков наблюдалось до 0,06—0,1 мг Au/л.

Широкое применение начинает находить гидрохимический метод разведки нефтеносности, основанный на специфических чертах химического состава подземных вод.

К первой группе прямых показателей нефтеносности, по В. А. Сулину, следует отнести присутствие нафтеновых кислот (одноосновные кислоты типа $C_nH_{2n+2}O_2$ и иода. Нафтеновые кислоты поступают в воду непосредственно из нефти, поэтому их присутствие является характерным показателем нефтеносности. Содержание нафтеновых кислот далеко не одинаково в водах нефтяных месторождений, так как их растворимость зависит от химического состава воды. Воды третьего типа ($Cl' > Na'$) с высокой минерализацией содержат небольшие количества нафтеновых кислот, а иногда и вовсе их не содержат (например, в водах Второго Баку их меньше 0,1 мг-экв). Воды первого типа ($HCO_3'' > Ca'' + Mg''$) наиболее богаты ими, и содержание нафтеновых кислот в них часто достигает нескольких мг-экв.

Присутствие в воде иода в повышенных количествах также является наиболее характерным показателем нефтеносности, причем наименьшее содержание его составляет все же 5—10 мг/л (Эмба, Бугуруслан), а наибольшее — до 100—120 мг/л (Верхне-Чусовской район). Появление иода, повидимому, связано с происхождением нефти.

Ко второй группе показателей нефтеносности относится химический тип воды и наличие процессов десульфатации. Эти характеристики, хотя и не связаны своим происхождением непосредственно с нефтью, косвенно указывают на условия, свойственные ее залеганию, т. е. на закрытую структуру водоносных пластов (стр. 146).

Третью группу показателей составляют элементы, непосредственно не связанные с нефтью, но высокое содержание которых характерно для вод нефтеносных месторождений (Br' , B , Ba'' , Sr''). Отдельно эти элементы еще ничего не говорят в отношении нефтеносности района, но в комплексе с другими показателями они являются хорошим поисковым средством. К этим же показателям надо отнести и наличие газобразных тяжелых углеводородов.

Большое значение имеют гидрохимические методы для поисков соляных месторождений. Большинство отложений каменной соли было обнаружено по присутствию в данном районе соленых вод. Но если общая величина минерализации воды указывает на присутствие залежей солей, то ионный состав является показателем состава солей в месторождениях. Именно таким путем по высокому содержанию ионов K' в рассолах Соликамска академиком Н. С. Курнаковым было предположено наличие в этом районе отложений калийных солей, что было в дальнейшем полностью подтверждено изысканиями. Аналогичным путем было обнаружено и Индерское калийное месторождение.

Для того чтобы лучше представить на основании химического состава воды солевой состав месторождений, можно

пользоваться характерными коэффициентами. М. Г. Валяшко предлагает следующие коэффициенты:

$$\frac{K' \cdot 10^3}{Cl'}; \frac{K' \cdot 10^3}{\Sigma_{и}}; \frac{Mg'' \cdot 10^2}{Cl'}; \frac{Cl'}{Br'}; \frac{Na'}{Cl'}; \frac{B_4O_7'' \cdot 10^4}{\Sigma_{и}}.$$

При концентрировании растворенных солей в морской воде происходит, по М. Г. Валяшко, изменение этих коэффициентов следующим образом (табл. 77).

Таблица 77

Коэффициенты	$\frac{K' \cdot 10^3}{\Sigma_{и}}$	$\frac{K' \cdot 10^3}{Cl'}$	$\frac{Mg'' \cdot 10^2}{Cl'}$	$\frac{Cl'}{Br'}$	$\frac{Cl' \cdot 10^2}{\Sigma_{и}}$	$\frac{Na}{Cl'}$
Океан (средние данные)	10,33	18,7	6,71	300	55,15	0,55
Начало садки (25—26 Ве°)	10,7	18,80	7,16	326	56,6	—
Начало садки калийных солей 35 Ве°	50,83	94,45	34,53	57,0	53,6	—
Эвтоника	2,87	4,52	37,66	41,5	64,0	—

Эти данные позволяют судить об отношении содержания каждого из компонентов в воде данной концентрации к содержанию его в океанической воде, а также весьма полезны при изучении рассолов поверхностных озер, имеющих сообщение с подземными водами. Присутствие маточных рассолов соляных отложений должно повышать значение коэффициентов

$$\frac{K'}{Cl'}; \frac{Mg''}{Cl'}; \frac{B_4O_7''}{\Sigma_{и}} \text{ и снижать } \frac{Cl'}{Br'}.$$

ЛИТЕРАТУРА

- А лекин О. А. К вопросу о химической классификации природных вод. Труды НИУ ГУГМС, серия IV, вып. 32, Гидрометеиздат, Л. 1946.
- А лекин О. А. Гидрохимическая классификация рек СССР. Труды ГГИ, вып. 4, 1948.
- А лекин О. А. Общая гидрохимия. Гидрометеиздат, Л., 1948.
- А лекин О. А. Гидрохимия рек СССР. Труды ГГИ, вып. 10, 1948 и вып. 15, 1949.
- А лекин О. А. Ионный сток и средний состав речной воды для территории СССР. Труды ГГИ, вып. 33 (87), Л. 1951.
- Б очков Н. М. Водная среда и изменение ее качества при регулировании стока как фактор водохозяйственного расчета. Труды первого совещания по регулированию стока. АН СССР, М.—Л. 1946.
- Б руевич С. В. Методика химической океанографии. М.—Л. 1933.
- Б руевич С. В. Определение продукции органического вещества в море. Сборник, посвященный акад. Вернадскому. АН СССР, 1936.
- Б руевич С. В. Гидрохимия Среднего и Южного Каспия. М.—Л. 1937.
- Б урксер Е. С. Радиоактивность минеральных вод и лечебных грязей. Гос. центр. институт курортологии. Основы курортологии, т. 1, М. 1932.
- Б урксер Е. С., Ф ед о р о в а Н. Е. и З а й д и с Б. Б. Атмосферные осадки и их роль в миграции химических элементов через атмосферу. Труды Киевской геофизической обсерватории, вып. 1, 1952.
- В а л я ш к о М. Г. Методы физико-химического изучения минеральных озер. Методика комплексного изучения минеральных озер. Л.—М. 1935.
- В а л я ш к о М. Г. Классификационные признаки соляных озер. Труды ВНИИГ, вып. XXIII, Л.—М. 1952.
- В а л я ш к о М. Г. и К о р е н е н к о О. М. Гидрохимические поисковые признаки калийных месторождений. Гидрохимические материалы, т. XVIII, 1950.

- Верещагин Г. Ю. Кислород, растворенный в природных водах. Гидрохимические материалы, т. VI, 1930.
- Верещагин Г. Ю. Суточный ход некоторых гидрологических элементов на Байкале и его лимнологическое значение. Труды Байкальской лимнологической станции, т. II.
- Вернадский В. И. История минералов земной коры, т. 2. История природных вод, ч. I, вып. III. ОНТИ, Химтеорет, Л. 1936.
- Вернадский В. И. Очерки геохимии. 1927.
- Винберг Г. Г. и Кузнецова З. И. Наблюдения над фотосинтезом и дыханием водной массы глубокого озера. К вопросу о балансе органического вещества (Сообщение V). Труды лимнологической станции в Косине, вып. 22, 1939.
- Виноградов А. П. Геохимия рассеянных химических элементов. Успехи химии, т. XIII, вып. 1, 1944.
- Виноградов А. П. Геохимия живого вещества. АН СССР, 1932.
- Виноградов А. П. Химический элементарный состав организмов моря. Труды биогеохимической лаборатории АН СССР, 1937.
- Витынь Я. Количества Si и SO_2 , поступающие в почву с атмосферными осадками. Журнал опытной агрономии, кн. 1, 1911, стр. 20—32.
- Воронков П. П. Гидрохимический режим залива Петр Великий Японского моря. Труды НИУ ГУГМС, серия V, вып. 2. Л.—М. 1941.
- Воронков П. П. Основы расчета изменений минерализации воды водохранилищ волжской системы. Труды ГГИ, вып. 33 (87), Л. 1951.
- Воронков П. П. Основные черты формирования режима ионного состава поверхностных вод в условиях Севера. Труды ГГИ, вып. 33 (87), Л. 1951.
- Воронков П. П. и Соколова О. К. Сезонные изменения состава гумусовых веществ в водах Карельского перешейка. Труды ГГИ, вып. 33 (87), Л. 1951.
- Гармонов И. В. Зональность грунтовых вод Европейской части СССР. Труды лаборатории гидрогеологических проблем им. Саваренского, т. III, 1948.
- Гедройц К. К. Учение о поглотительной способности почв. Изд. III, Сельхозгиз, М. 1932.
- Гордеев Д. И. Академические экспедиции второй половины XVIII века и их роль в развитии гидрогеологических знаний в России. Труды лаборатории гидрогеологических проблем им. Саваренского. АН СССР, 1948.
- Дзенс-Литовский А. И. и Валяшко М. Г. Методика комплексного изучения минеральных озер. ОНТИ НКГП, 1935.
- Дзенс-Литовский А. И. Минеральные озера СССР. Проблемы физической географии, т. XVII, 1951.
- Долгов Г. И. О неоднородности воды в реке. Русский гидробиологический журнал, 1928, № 3—4.
- Игнатович Н. К. Зональность формирования и деятельность подземных вод в связи с развитием геоструктур. Вопросы гидрогеологии и инж. геологии. Сб. 13, М. 1950.
- Ковда В. А. Происхождение и режим засоленных почв, ч. I. АН СССР, М.—Л. 1946.
- Костяков А. Н. Основы мелиорации. Сельхозгиз, 1951.
- Кузнецов С. И. Сравнительное изучение азотного, фосфорного и кислородного режима Глубокого и Белого озер. Труды лимнологической станции в Косине, вып. 17, 1934.
- Кузнецов С. И. Роль микроорганизмов в круговороте веществ в озерах. АН СССР, М. 1952.
- Курнаков Н. С. и Николаев В. И. Соляные равновесия при испарении морской воды. Известия Института физ.-хим. анализа АН СССР, т. IV, вып. 2, 1930.
- Курнаков Н. С., Кузнецов Б. Г., Дзенс-Литовский А. И. и Равич М. И. Соляные озера Крыма, АН СССР, 1936.

- Ланге О. К. О закономерности распределения грунтовых вод на территории СССР. Сборник „Очерки по региональной гидрогеологии“. Материалы к познанию геологического строения СССР, нов. сер., вып. 8 (12), 1947.
- Лапшин М. И. и Строганов С. Н. Химия и микробиология питьевых и сточных вод. Госстройиздат, М.—Л. 1938.
- Левченко В. М. Карбонатное равновесие в минеральных водах. Труды I Всесоюзной конференции по физ.-хим. анализу. АН СССР, вып. X, 1933.
- Лепнева С. Г. Жизнь в озерах. Жизнь пресных вод. Гл. 25, АН СССР, М.—Л. 1950.
- Лисицын К. И. О зональной осолоненности грунтовых вод и об оценке питьевых вод в сухих степях. Изд. Сев.-Кавказского переселенческого управления, Новочеркасск, 1927.
- Ломоносов М. В. О слоях земных. Соч., т. VII, 1934.
- Макаренко Ф. А. Некоторые результаты изучения подземного стока. Труды лаборатории гидрогеологических проблем им. Саваренского, т. I, АН СССР, 1948.
- Макаров С. З. Материалы к физико-химическому изучению соляных озер Кулундинской степи. Кулундинская эксп. АН СССР, ч. II, 1935.
- Никольский Б. П. и Парамонова В. И. Обменная способность и условная емкость обмена почв. Уч. зап. ЛГУ, № 79, серия хим. вып. 7, 1945.
- Овчинников А. М. Минеральные воды. Госгеоллиздат, М.—Л. 1947.
- Пельш А. Д. О восстановлении сульфатов в воде Каспийского моря. Сборник работ по гидрохимии Карабуг. залива Каспийского моря. АН СССР, вып. V, 1936.
- Плешков Я. Ф. Солевой режим водохранилищ. Гидрохимические материалы, т. XIX, 1951.
- Полюнов Б. Б. Кора выветривания. 1934.
- Приклонский В. А. и Лаптев Ф. Ф. Физические свойства и химический состав подземных вод. Госгеоллиздат, М.—Л. 1949.
- Распопов М. П. Районирование подземных вод равнины Европейской части СССР по условиям их стока в реки. Труды ГГИ, вып. 27 (81), Л. 1950.
- Россолимо Л. Л. Гидрологические наблюдения на Белом озере в Косине весной 1929 г. Труды лимнологической станции в Косине, вып. 10, 1929.
- Сауков А. А. Геохимия. Госгеоллиздат, М. 1951.
- Скопинцев Б. А. Органическое вещество в природных водах (водный гумус). Труды Гос. океанографического института, вып. 17 (29), Л. 1950.
- Славянов Н. Н. Учение В. И. Вернадского о природных водах и его значение. Материалы к познанию геологического строения СССР, нов. серия, 10 (14), 1948.
- Строганов С. Н. Загрязнение и самоочищение водоемов. М. 1939.
- Сулин В. А. Воды нефтяных месторождений в системе природных вод. Гостоптехиздат, М.—Л. 1946.
- Толстухин Н. И. К вопросу о графическом изображении анализов воды. Опробование месторождений полезных ископаемых. Л. 1931.
- Турчинович В. Т. и Лапшин М. И. Основы регулирования качества воды. АН СССР, М. 1950, стр. 152 (АН СССР, Отдел техн. наук. Секция по научной разработке проблем водного хозяйства).
- Тюрин И. В. Органические вещества почв. Сельхозгиз, Л. 1937.
- Филатов К. В. Некоторые соображения по вопросам генезиса подземных гравитационных вод депрессий. Изд. общ. исп. природы, вып. 8(12), 1947.
- Харвей Х. В. Современные успехи химии и биологии моря. ИЛ, М. 1948.
- Щербаков А. Н. Гидрохимический режим Волги, Мологи и Шексны в районе Рыбинского водохранилища. Труды Биологической станции „Борок“, вып. 1, 1950.
- Щукарев С. А. Попытка общего обзора грузинских вод с геохимической точки зрения. Труды Гос. центр. института курортологии, т. V, 1924.
- Щукарев С. А. Современные представления о составе и строении воды. Известия ГГИ, № 64, 1934.
- Щукарев С. А. и Толмачева Т. А. Коллоидно-химическая теория солевых озер. Журнал Русского физико-химического общества, XII, 1930.

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть	По чьей вине
32	5 св.	раствора	воды	авт.
37	15 сл.	$[C]^g$	$[C]^q$	корр.
38	1 "	H_2S	$[H_2S]$	тип.
	16 "	K^*	K	"
46	14 св.	из	из раствора	"
48	6 сл.	(Fe_2O_4)	(Fe_2O_4)	ред.
59	5 "	потребления	потребления), а	тип.
63	9 "	$[H^+]\cdot[OH^-] =$ $= [H_2O]\cdot 1,8\cdot 10^{-16}$	$[H^+]\cdot[OH^-] =$ $= [H_2O]\cdot 1,8\cdot 10^{-16} =$	корр.
92	21 св.	$Cl(SO_4)_2$	$Ce(SO_4)_2$	авт.
96	3 "	гумусовых	гуминовых	ред.
103	20 сл.	NH^*	NH_4^*	тип.
252	7 "	$f_{HCO_3'}$	$f_{CO_3''}$	ред.
265	5 "	рис. 61	рис. 60	"
291	7 "	вегетации ионного	вегетационного	"