



Опорный конспект лекций по учебной дисциплине «ГИДРОХИМИЯ» 2024

Лекция 1.

Гидрохимия как наука. Состояние водных ресурсов в Беларуси

Гидрохимия относится к числу прикладных химических дисциплин и имеет самостоятельную значимость, поскольку гидрохимические методы анализа являются по существу основными методиками при гидробиологических, ихтиологических и санитарно-гидробиологических исследованиях. Ознакомление, а также практическое применение физико-химических методов анализа воды для контроля за ее качеством составляют основу курса и являются необходимым аспектом для подготовки квалифицированных специалистов специальности 6-05-0831-01 Водные биоресурсы и аквакультура.

По определению известного гидрохимика О. А. Алекина, гидрохимией называется наука, изучающая химический состав природных вод и его изменения во времени и пространстве в закономерной связи с химическими, физическими и биологическими процессами. Гидрохимия тесно связана с геохимией и гидрогеологией. Ее задачей является установление химического состава основных элементов экосистем океанов и морей, процессов биогеохимической трансформации и эволюции.

Теоретическое значение гидрохимии заключается в изучении круговорота веществ в природе, в выяснении роли некоторых растворенных в подземных водах компонентов, в образовании полезных ископаемых.

Гидрохимические исследования водных объектов озер, водохранилищ, рек, прудов все больше входят в практику прудового рыбоводства. Каждое рыбоводное хозяйство должно иметь лабораторию для выполнения гидрохимических определений. Цель учебной дисциплины «Гидрохимия» – подготовка высококвалифицированных специалистов с необходимыми практическими и теоретическими знаниями в области гидрохимического анализа.

Гидрохимия изучает химический состав природных вод и закономерности его изменения под влиянием физических, химических и биологических воздействий. Гидрохимия тесно связана с геохимией и гидрогеологией. Ее задачей является установление химического состава основных элементов экосистем океанов и морей, процессов биогеохимической трансформации и эволюции. Минеральные ресурсы Мирового океана можно разделить на те, которые находятся в самой воде, и те, которые добываются с его дна. Ценнейший ресурс Мирового океана – сама вода, которая содержит 75 химических элементов. Из нее в промышленных масштабах извлекают магний, натрий, хлор и бром. Есть даже золото – в среднем 4 мг/м^3 , что в тысячу раз меньше промышленного содержания.

Теоретическое и практическое значение гидрохимии очень велико. По своим физическим, химическим и биологическим свойствам вода занимает исключительное положение в природе. Все явления в литосфере, биосфере и атмосфере совершаются с участием воды. С различных позиций воду изучают специалисты разных профилей – физики, астрофизики, химики, гидрохимики, гидрологи, гидрогеологи, биохимики и др. Одной из важнейших проблем гидрохимии является познание происхождения ионного состава воды. С решением этой сложной проблемы связано изучение разнообразных процессов, происходящих в природных водах, естественных и искусственных факторов, влияющих на минерализацию и состав воды, изучение взаимодействия воды с породами, биотой, установление общих закономерностей формирования химического состава природных вод и выяснение генезиса различных химических типов вод земной коры. Теоретическое значение гидрохимии заключается также в изучении круговорота веществ в природе, в выяснении роли некоторых растворенных в подземных водах компонентов, в образовании полезных ископаемых.

Вода играет исключительно важную роль в природе, в жизнедеятельности растений, животных и человека. В настоящее время около 2,5 млрд. человек (более 30 процентов населения Земли) живут в регионах с дефицитом воды. Увеличение численности населения и рост спроса на продовольствие и энергию усугубят проблемы нехватки воды. Чрезвычайную важность воды также подтвердила пандемия COVID-19, поскольку доступ к безопасной питьевой воде, надлежащая санитария и гигиена являются одними из составляющих первой линии защиты в отсутствие вакцины, особенно во многих развивающихся странах.

Кроме обеспечения водой населения и промышленности, огромное значение имеет сельскохозяйственное водоснабжение для животноводства и искусственного орошения земель в целях успешного выращивания сельскохозяйственных культур и получения высоких урожаев. Только для производства тонны зерна необходимо 1000 м^3 воды, картофеля – $500\text{--}1500 \text{ м}^3$, куриного мяса – $3500\text{--}5000 \text{ м}^3$, говядины – от 15000 до 70000 м^3 воды.

Водные ресурсы в мире и Республике Беларусь

Водные ресурсы являются национальным достоянием во всех странах мира, обеспеченность ими – ключевой показатель устойчивого развития общества в социальных, экономических и экологических аспектах. Общее количество воды составляет $1,4 \cdot 10^{18}$ т, она покрывает примерно четверть площади земной поверхности. Вода входит в состав многих минералов, горных пород и почвы. Она играет исключительно важную роль в природе, в жизнедеятельности растений, животных и человека. На долю воды приходится приблизительно $2/3$ массы человеческого тела. Многие пищевые продукты (овощи, фрукты, молоко, яйца, мясо) на $95\text{--}65\%$ состоят из воды. Существует девять установленных изотопов воды, из них H_2^{16}O составляет $99,73\%$ (мол. доли), а H_2^{18}O – $0,2\%$. Небольшая доля приходится на тяжелую воду D_2O (отношение атомов H/D лежит в пределах $5500\text{--}9000$). В воде имеется очень небольшое количество радиоактивного изотопа (T_2O).



По подсчетам М. И. Львовича, общие запасы воды оцениваются в 1,5–1,6 млрд. км³. В Мировом океане сосредоточено 98,3 %, или 1,372 млрд. км³ воды. Поверхность суши Земли занимает 29,2 %, а водные запасы составляют всего 1,7 %. По качественному составу в основном преобладают соленые воды (92,2 % от общего запаса), объемы пресной воды оцениваются в 35 млн. км³, и распределяется она следующим образом: в ледниках связано 85 %, в подземных водах – 14, в озерах и водохранилищах – 0,6, в почве – 0,3, в виде паров в атмосфере – 0,05, в реках – 0,05 %.

В Республике Беларусь реки водосборных бассейнов несут свои воды в двух направлениях: одни текут на север и северо-запад, впадая в Балтийское море (например, Западная Двина / Даугава, Неман и Западный Буг), другие – на юг и юго-восток, устремляясь к Черному морю (например, Днепр и Припять). При этом на реки бассейна Черного моря приходится около 55 % объема поверхностного стока, а бассейна Балтийского моря – остальной объем.

Сеть больших и средних рек в сочетании с приблизительно 10 000 озер гарантируют достаточно высокий уровень обеспеченности страны пресноводными ресурсами. Из 57,9 млрд м³ стока рек, протекающих по территории Беларуси, 58 % формируется в стране (Минприроды, 2018[1]). В среднем за год большие и средние реки Беларуси проносят около 57,9 км³ пресной воды по территории страны. Общий речной сток может достигать 92,4 км³, а также падать до 37,2 км³ в год (Деревяго, И. и Дубенок, С., 2020[2]).

Учитывая относительное изобилие ресурсов речного стока и небольшое население страны (9,5 млн жителей), удельная обеспеченность водными ресурсами в Беларуси составляет 3 590 м³ воды на человека в год (UNEP, 2016[3]). Это выше, чем в более крупных соседних странах (Польше и Украине), но несколько уступает меньшим по территории Латвии и Литве

По данным Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды, Беларусь относится к государствам со средней водообеспеченностью. По территории республики протекает более 20 тыс. рек и речушек общей протяженностью 90,6 тыс. км. Наши реки принадлежат бассейнам двух морей – Балтийскому и Черному. Статус крупных несут семь рек: Западная Двина, Неман, Виля, Днепр, Березина, Сож, Припять. Суммарный сток в средневодный год составляет 58 км³, в годы избыточного выпадения осадков – 96 км³ и в засушливые годы – 36 км³. Кроме рек к поверхностным водам относятся озера (11 тыс.) и водохранилища (сооружено 136). Общая площадь водного зеркала водоемов составляет 2 тыс. км², а запасы воды – 6–7 км³. Самые крупные озера – Нарочь (площадь 80 км²), Освейское (52,8 км²) и Червоное (43,6 км²). Самое глубокое озеро – Долгое, его нижняя точка расположена на глубине 53,6 м. Беларусь обладает значительными ресурсами подземных вод. Они оцениваются в 49,6 млн. м³ в сутки.

Беларусь располагает достаточными ресурсами возобновляемых поверхностных и подземных вод для удовлетворения как текущих, так и ожидаемых в перспективе потребностей в воде. Поверхностные водные ресурсы представлены в республике главным образом речным стоком, который в средние по водности годы составляет 57,9 км³. Около 55 % годового стока приходится на реки бассейна Черного моря и соответственно 45 % – Балтийского. Водосбор бассейна р. Днепр в пределах Республики Беларусь имеет площадь 116,4 тыс. км². Из этой площади 63,7 тыс. км² приходится непосредственно на р. Днепр и его притоки (реки Березина, Сож и Ипуть), впадающие на территории республики, а 52,7 тыс. км² – на р. Припять, впадающую в Днепр на территории Украины. С учетом транзитной зоны (в пределах России и Украины) общая водосборная площадь Днепра и Припяти до границы с Украиной составляет 217 тыс. км².

В многоводные годы общий речной сток увеличивается до 92,4 км³, а в маловодные (95 % обеспеченности) снижается до 37,2 км³ в год. Одной из наиболее значимых проблем бассейна р. Днепр, препятствующей устойчивому использованию пойменных территорий, являются наводнения. Наиболее остро данная проблема проявляется в бассейне р. Припять, где почти ежегодно затоплению подвергаются более 400 тыс. га. Интенсивное освоение пойменных территорий, включая строительство транспортных коммуникаций, гидротехническое и мелиоративное строительство, рост населенных пунктов и другие виды хозяйственной деятельности привели к повышению хозяйственной ценности пойменных земель и как следствие – к увеличению среднесрочных ущербов от наводнений. Большие наводнения за последние годы были отмечены в 1956, 1958, 1974, 1979, 1993, 1999 гг.

Общий объем воды, аккумулированной в озерах, оценивается в 6–7 км³; объем водохранилищ – 3,1 км³. Естественные ресурсы подземных вод составляют 15,9 км³. Отбор вод на хозяйственные нужды не превышает 5–7 % от ежегодно возобновляемых водных ресурсов.

Состояние водных ресурсов в Беларуси

Отличительной особенностью водных ресурсов Республики Беларусь является их принадлежность к бассейнам Черного и Балтийского морей, обуславливающая тесные территориальные и хозяйственные связи с сопредельными странами (Россией, Украиной, Польшей, Литвой и Латвией), и необходимость выполнения определенных международных обязательств, поскольку до 80 % стока рек формируется на территории Беларуси.

Подземные воды распространены на территории Беларуси повсеместно. Их естественные ресурсы составляют 15,9 км³ в год (43560 тыс. м³/сут). Подземные воды характеризуются в основном благоприятными условиями формирования естественных ресурсов, обеспеченных инфильтрацией атмосферных осадков. На территории республики разведано 243 месторождения и участка подземных вод, по которым утверждены запасы подземных вод в количестве 6643,72 тыс. м³/сут. На базе утвержденных запасов работает 132 групповых водозабора для водоснабжения 73 городов, промышленных центров и крупных населенных пунктов. Суммарный водоотбор из подземных источников по этим водозаборам составляет 1857,3 тыс. м³/сут. Общий водоотбор подземных вод по республике (с учетом водоотбора из неутвержденных запасов) составляет 2992,5 тыс. м³/сут.

Нужды сельского хозяйства являются второй по значимости целью водопользования, на которую в 2020 году приходилось 379 млн. куб. м, или 32,1 процента от общего объема используемой воды.



Приоритетным водопользованием в сельском хозяйстве является мелиорация земель, рыборазведение и водоснабжение для производства сельскохозяйственной продукции. Водоснабжение на нужды сельского хозяйства осуществляется как из подземных, так и из поверхностных источников. Для создания и поддержания оптимального для сельскохозяйственных растений, лесов и иных насаждений режима почв используется свыше 165 тыс. км каналов и водоприемников, около 5 тыс. км защитных и ограждающих дамб, 1 074 пруда и водохранилища и других объектов инженерной защиты. Общая площадь мелиорированных земель в республике составляет 3,4 млн. гектаров, из них 2,9 млн. гектаров занимают сельскохозяйственные земли. Основная часть мелиорированных земель приходится на Брестскую и Гомельскую области.

На нужды рыбоводства в 2020 году использовано 259 млн. куб. м воды. Рыбоводство представлено следующими видами: прудовое рыбоводство, выращивание рыбы в садках, бассейнах и установках замкнутого водообеспечения. По данным государственного водного кадастра, за 2020 год в аренду для рыбоводства было предоставлено 805 водных объектов. Сброс сточных вод в окружающую среду от объектов сельского хозяйства в 2020 году составил 214,9 млн. куб. м, из них 0,072 млн. куб. м являются недостаточно очищенными сточными водами, образующимися в результате ведения животноводства и птицеводства. Всего в секторе сельского хозяйства специальное водопользование (добыча, изъятие вод в объеме более 5 куб. м/сут и сброс сточных вод в окружающую среду) с применением гидротехнических сооружений и устройств осуществляют 1 374 водопользователя.

В целом анализ динамики водопользования в сельском хозяйстве за последние годы указывает на сокращение объемов водопотребления на 14 процентов и водоотведения – на 5 процентов.

Одним из интересных и перспективных направлений использования водных ресурсов республики является прудово-рыбное хозяйство. Рыбоводством занимаются специализированные организации, за которыми закреплено 8,9 тыс. га прудовой площади (59 % пригодных для ведения рыбоводного хозяйства рыболовных угодий), и 224 юридических лица, которым передано в аренду 98,3 тыс. га озер и водохранилищ, 13 тыс. км рек (30,2 %). К 2015 г. планируется увеличить производство рыбы в водоемах Беларуси по сравнению с 2010 г. в 3,2 раза и обеспечить на уровне 19,4 тыс. т. Принятой Правительством Беларуси программой предусмотрено провести укрупнение рыболовных хозяйств, организовать на более высоком уровне селекционную работу с тем, чтобы к 2015 г. довести объем выращивания товарной высокоценной рыбы до 197 т, в том числе угря – до 75 т, осетровых – до 50 т и 1,5 т икры, а также карпа – до 350 т в год.

Кроме широко известных видов рыб, водные ресурсы республики планируется использовать для выращивания их «экзотических собратьев». В частности, несколько искусственных прудов белорусского национального парка «Браславские озера», не имеющих связи с естественными водоемами, планируется зарыбить черным буффало. Этот вид рыбы популярен на американском континенте и широко используется как объект прудового рыбоводства.

На протяжении многих лет использование воды на хозяйственно-питьевые нужды остается основной составляющей в водопользовании по республике. В 2020 году этот показатель составил 40,2 процента от общего использования воды по стране. Расход воды в системах оборотного и повторного (последовательного) водоснабжения за 2017-2021 гг. увеличился на 3 792 млн. куб. м, то есть экономия воды в результате внедрения таких систем водоснабжения в настоящее время составляет 96,4 процента. Удельное водопотребление на хозяйственно-питьевые нужды населения в 2020 году в Республике Беларусь составило 117,2 л/сут/чел. Распределение значений этого показателя в разрезе областей неравномерное: Брестская область – 106,8 л/сут/чел., Витебская – 111,8 л/сут/чел., Гомельская – 108,3 л/сут/чел., Гродненская – 120,2 л/сут/чел., Минская – 120,6 л/сут/чел., Могилевская – 112,2 л/сут/чел., г.Минск – 130,9 л/сут/чел. В целом удельное водопотребление на хозяйственно-питьевые нужды населения не превышает среднестатистические значения в европейских странах (Испания – 126 л/сут/чел., Великобритания – 136 л/сут/чел., Германия – 145 л/сут/чел., Дания – 190 л/сут/чел., Швеция – 194 л/сут/чел.).

Водные ресурсы в Беларуси имеют большое значение не только, потому что потребляются человеком, но также благодаря роли, которую они играют в поддержании биологического разнообразия и ценных экосистем. В Беларуси множество болот, озерных систем и других водных объектов, поддерживающих хрупкие и относительно редкие в Европе экосистемы. Представителей флоры и фауны водно-болотных угодий становится все меньше по причине нагрузки, оказываемой на них изменением климата. Ситуацию усугубляют антропогенные факторы, такие как фрагментация биоценозов, приводящая к их деградации.

Актуальность вопроса охраны водных ресурсов

Знание химического состава природных вод имеет огромное практическое значение для развития различных отраслей экономики. Химический состав необходимо учитывать при использовании природных вод для всех видов водоснабжения и водопользования (питьевого, хозяйственно-бытового, промышленного, сельскохозяйственного, транспортного), при добыче солей, поиске полезных ископаемых, в бальнеологии. При строительстве гидротехнических сооружений надо знать химический состав воды, для того чтобы предупредить водную коррозию бетона и металла.

Решение проблемы защиты вод от загрязнения требует всестороннего и комплексного изучения поверхностных вод суши и контроля за состоянием водных объектов на основе применения самых совершенных методов гидрохимических исследований. Значение гидрохимических исследований возрастает в связи с тем, что в последнее десятилетие все шире используются различные интенсификационные мероприятия, среди которых важнейшими являются удобрение прудов и кормление рыбы, оказывающие серьезное влияние на гидрохимический режим водоемов. К тому же поверхностные воды все больше загрязняются под воздействием отходов промышленности, пестицидов, избытков удобрений. Все это требует постоянного контроля за качеством воды. Гидрохимические наблюдения необходимы и для



ведения озерного хозяйства, при искусственном рыборазведении, а также в научно-исследовательских работах по рыбоводству. Кроме того, гидрохимические исследования должны предшествовать проектированию и строительству прудов, предназначенных для разведения рыбы.

В течение нескольких последних десятилетий аналитическая химия природных вод претерпела весьма существенные изменения, обусловленные как общим развитием естественных наук, так и быстрым расширением и усложнением задач, выдвигаемых практикой. Эти задачи, в свою очередь, определялись новыми знаниями о свойствах и возможных областях использования водных ресурсов.

Актуальность вопроса охраны водных ресурсов в сельском хозяйстве усиливается в современных условиях и в большей степени проявляется при попадании в поверхностные водные объекты загрязняющих веществ от рассредоточенных (диффузных) источников, а также в результате ненадлежащей эксплуатации систем навозоудаления и навозохранения на животноводческих комплексах и фермах.

Сельскохозяйственные земли являются главным рассредоточенным (диффузным) источником загрязнения поверхностных водных объектов. Поступление загрязняющих веществ в поверхностные водные объекты в результате внесения и смыва удобрений и химических средств защиты растений ухудшает экологическое состояние поверхностных водных объектов и приводит к заморным явлениям.

По результатам проведенных в 2020 году обследований гидротехнических сооружений и устройств, возведенных на реках (ручьях) для регулирования водных потоков, в том числе входящих в состав мелиоративных систем, установлены факты ненадлежащей их эксплуатации, приводящей к ухудшению состояния поверхностных водных объектов (снижение уровней воды или ее отсутствие, изменение гидрологического режима, повлекшее зарастание водоемов, и другое), что, в свою очередь, потребует совершенствования механизма осуществления контроля в данной области.

Одно из основных направлений использования водных ресурсов государства – питьевое водоснабжение, для которого используются как поверхностные (реки, моря, водохранилища и озера), так и подземные (грунтовые, артезианские, подрусловые, шахтные) природные источники. Основным источником централизованного питьевого водоснабжения населения Беларуси являются подземные воды и лишь в Минске, Гродно и Гомеле для этих целей применяется вода из поверхностных источников. Обеспечение жителей качественной питьевой водой является приоритетной социальной и экологической проблемой Республики Беларусь, решение которой направлено на достижение главной цели – улучшение и сохранение здоровья населения и в целом – безопасности нации.

В Беларуси сооружено 145 искусственных водохранилищ. Особое значение имеет Вилейское водохранилище (75 км²), которое сопоставимо с озером Нарочь и дает начало Вилейско-Минской водной системе, по которой воды Вилии направляются к столице республики. Водные ресурсы (включая поверхностные и подземные воды) используются для удовлетворения потребностей хозяйственно-питьевого, производственного, сельскохозяйственного (включая орошение), прудово-рыбного хозяйства, а также целей рекреации.

Экологическое состояние поверхностных водных объектов оценивается по результатам мониторинга поверхностных вод, проводимого в составе Национальной системы мониторинга окружающей среды в Республике Беларусь, на 160 поверхностных водных объектах в 297 пунктах наблюдений, организованных вблизи средних и крупных населенных пунктов. За 2017-2021 гг. наблюдается тенденция к улучшению экологического состояния поверхностных водных объектов – 72,4 процента из них присвоен хороший и выше экологический статус. Значительную антропогенную нагрузку испытывают 1,2 процента поверхностных водных объектов (их участков).

В настоящее время разведаны и утверждены балансовые запасы пресных подземных вод в количестве 6,35 млн. куб. м/сут по категориям (или 2 317,75 млн. куб. м/год) на 609 месторождениях пресных подземных вод. На 605 месторождениях (их частях) запасы пресных подземных вод разведаны и утверждены для хозяйственно-питьевых нужд, четырех месторождениях (их частях) – для технических целей. Разведанные и утвержденные запасы подземных минеральных вод составляют около 62,13 тыс. куб. м/сут.

Качественный состав подземных вод, в том числе минеральных, и их запасы позволяют помимо удовлетворения хозяйственно-питьевых нужд осуществлять использование таких вод в лечебных (курортных, оздоровительных) целях с применением более 30 видов минеральных вод, а также экспорт путем бутилирования. В настоящее время с целью увеличения объемов бутилированной воды, ее реализации для населения Беларуси и поставки за рубеж выявлены 19 перспективных участков, где возможно размещение предприятий по промышленному бутилированию питьевых вод. За последние пять лет наблюдается незначительное увеличение объемов с 0,35 до 0,39 млн. куб. м в части розлива пресных подземных вод. Объем розлива минеральных вод не изменился и составляет 0,14 млн. куб. м.

Вопрос водоснабжения неразрывно связан с организацией водоотведения и повышением качества очистки сточных вод. В Республике Беларусь сброс сточных вод осуществляется преимущественно в поверхностные водные объекты. Его доля составляет 89,8 процента от общего объема сброса сточных вод в окружающую среду. За 2017-2021 гг. данный показатель снизился на 1,3 процента и составляет 1 034,5 млн. куб. м, из них 1 018,2 млн. куб. м – в водотоки.

Сброс сточных вод в поверхностные водные объекты осуществляется через 635 выпусков, их количество за последнее время увеличилось на 107 выпусков в результате организации учета и контроля поверхностных сточных вод. Больше всего выпусков сточных вод организовано в бассейнах рек Неман и Днепр, меньше всего – в бассейне реки Западный Буг. В структуре сточных вод наибольший объем занимают нормативно очищенные сточные воды – 692,5 млн. куб. м, или 66,9 процента от объема сброса сточных вод в поверхностные водные объекты. Сброс недостаточно очищенных сточных вод в поверхностные водные объекты в 2020 году составил 2,7 млн. куб. м, или 0,3 процента от общего объема сброса сточных вод в поверхностные водные объекты. В целом сброс недостаточно очищенных сточных вод сократился на 57,8 процента. Для организации сброса сточных вод в окружающую среду применяется 2 741



Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



очистное сооружение, из них на 319 проводится искусственная биологическая очистка с выпуском в поверхностные водные объекты. Очистка в естественных условиях в 2020 году осуществлялась с применением 1 752 полей фильтрации суммарной площадью 3 677 гектаров и фактическим объемом сброса сточных вод 48,3 млн. куб. м.

Принятие правительством Республики Беларусь в качестве программного документа модели устойчивого развития вызывает необходимость решения проблем восстановления благоприятной окружающей среды и природно-ресурсного потенциала страны для удовлетворения потребностей ее жителей. Водное хозяйство является одной из базовых отраслей, успешное функционирование которой обеспечивает основу стабильного и устойчивого развития хозяйственного комплекса страны.

Проект **Водной стратегии до 2030 года** был разработан с учетом Водного кодекса РБ, Концепции национальной безопасности РБ и Национальной стратегии устойчивого развития Республики Беларусь на период до 2030 года. В соответствии с Протоколом ЕЭК ООН по стратегической экологической оценке (СЭО) и директивами ЕС о стратегической экологической оценке (СЭО) и об оценке воздействия на окружающую среду (ОВОС), при поддержке ВИЕС+ была проведена полная стратегическая экологическая оценка проекта Водной стратегии до 2030 года. Своей основной стратегической целью проект документа определяет достижение долгосрочной водной безопасности для нынешнего и будущих поколений. В отношении международных обязательств цели стратегии напрямую связаны с соответствующими Целями устойчивого развития.



Лекция 2.

Физико-химические свойства воды и их гидрологическое значение. Вода как растворитель

Физические свойства воды

Химическому анализу воды предшествует определение физических свойств – температуры, цвета, прозрачности.

Температура. Изменение температуры воды и воздуха является неотъемлемой частью анализа. Температура воды измеряется всегда одновременно с отбором пробы ртутным термометром с делениями 0,1–0,2°. Для определения температуры воды водоема на разных глубинах применяют специальные термометры. Их крепят на проволоке или крепкой бечевке и опускают на нужную глубину, выдерживая там не менее 3–5 мин, а затем быстро поднимают на поверхность. Отсчитывать температуру следует как можно быстрее.

Температура воды оказывает многогранное воздействие на жизнь и распространение водных животных и растений. Особенно большую роль этот фактор играет в жизни рыб, которые являются типичными представителями пойкилотермных водных животных. Повышение температуры окружающей среды усиливает у рыб интенсивность обмена веществ, увеличивает потребление пищи и ее переваривание. Понижение температуры приводит к противоположным результатам. При изменении температуры тела рыбы, выходящей за оптимальные границы, прекращается прием пищи, затрудняется пищеварение. Температурные границы жизни неодинаковы у различных представителей животного мира и зависят от видовых особенностей или от экологических условий обитания. Очень высокие температуры воды оказывают губительное действие на рыб, которое связано не только с повреждением клеток, но и с ухудшением условий дыхания, поскольку потребность в кислороде возрастает и наступает удушье. При низких температурах минимальная концентрация O_2 для карпа составляет 0,5–0,6 мг/л, а при температуре 25–30° поднимается до 1,2 мг/л. Температура воды в водоеме является лимитирующим фактором при разведении отдельных видов рыб.

Термический режим воды значительно устойчивее, чем воздуха, что объясняется большой теплоемкостью воды, а также сравнительно слабой перемещаемостью холодных и теплых слоев, имеющих различную плотность. В результате годовые колебания температуры в континентальных водоемах обычно достигают не более 30–35°. Для текучих водоемов характерно равенство температур по вертикали – так называемая гомотермия, а для стоячих водоемов расчленение температурных слоев – стратификация. В достаточно глубоких водоемах различают верхний слой воды, или эпилимнион, температура которого в течение сезона сильно колеблется, металимнион – слой температурного скачка и гиполимнион, охватывающий глубинную водную массу, степень нагретости которой мало меняется на протяжении года. В большинстве озер летом и зимой отмечается четко выраженная стратификация. В летние дни верхний слой прогревается, в промежуточном слое температура резко падает, на глубине она низка и постоянна, причем разница может оказаться весьма значительной. Зимой наблюдается обратная картина: самая теплая вода у дна и самая холодная – на поверхности. Стратификация связана с одним из физических свойств воды, которое заключается в том, что наибольшую плотность вода имеет при температуре 4°. Весной и осенью температура воды в водоемах выравнивается, как это бывает в реке. В неглубоких водоемах нередко вся толща воды к середине лета прогревается до дна.

Прозрачность является одним из важных показателей физических свойств воды. Этот фактор определяет зону действия фотосинтеза и распространение в глубину водоема зеленых растений. В чистых озерах фотосинтез успешно протекает на глубине 10–20 м, в водоемах с малопрозрачной водой – на глубине не более 4–5 м, в отдельных прудах в летнее время слой с прозрачной водой часто не превышает 60–80 см. Прозрачность воды в реках зависит в основном от количества взвешенных частиц и в меньшей степени – от растворенных и коллоидных веществ. Взвешенные частицы поглощают свет, уменьшают прозрачность воды, снижают скорость передачи тепла, поглощают на окислительные процессы много кислорода. Когда их содержание невелико, они играют положительную роль, увеличивая биологическую продуктивность водоема. Влияние взвешенных частиц на прозрачность воды в непроточных водоемах – прудах, озерах, водохранилищах – менее значительно. На первый план выступают биологические процессы, например, цветение воды. Снижают прозрачность приносимая притоками муть и частицы ила, а также загрязнение водоема сточными водами, промышленными и бытовыми стоками. Наиболее простой метод определения прозрачности воды состоит в том, что в воду на размеченном шнуре или тросе опускают белый диск до тех пор, пока он не исчезнет из поля зрения. Глубина, на которой диск перестает быть видимым, считается прозрачностью, она измеряется в сантиметрах или в метрах. Более точные показания дает применение фотоэлемента.

Цвет воды является показателем некоторых ее химических и биологических особенностей. В естественном состоянии цвет воды зеленовато-голубой. Она может казаться беловатой, желтоватой, серой или коричневой в зависимости от цвета взвешенных частиц, наличия органических веществ, растворенных или взвешенных в воде, а также цветения планктона. Если река или озеро имеет болотный водосбор, то вода от гуминовых веществ приобретает темно-коричневый цвет. В ряде случаев речная вода окрашивается в разные цвета от попадающих в нее загрязнений. Цвет пресных вод выражается в условных единицах – градусах платино-кобальтовой шкалы, получаемых при сравнении исследуемого раствора со стандартной шкалой. Цветность наиболее подходящего стандарта и будет цветностью испытуемой воды. Для цветной стандартной шкалы обычно используют хлорплатинат калия (K_2PtCl_6) в количестве 1,246 г и хлористый кобальт ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) – 1 г, которые растворяют в мерной колбе, добавляют 100 мл концентрированной соляной кислоты и доводят дистиллированной водой до объема 1 л. Получается раствор, имеющий цветность 5000°. Из этого исходного раствора, разбавляя его, готовят стандартную шкалу. Можно применять двуххромовокислый калий $K_2Cr_2O_7$ с хлористым кобальтом, но этот состав менее устойчив при хранении.



Вода с высокой цветностью в качестве источника водоснабжения для рыбоводных прудов, особенно зимовальных, нежелательна. Запах и вкус помогают обнаружить посторонние загрязнения. Так, даже небольшая концентрация фенола придает воде запах карболки. Запах воды легче уловить при нагревании до 50°. Интенсивность запаха описывают словами: без запаха, слабый, заметный, сильный, очень сильный. При этом указывают, каким именно запахом обладает вода: неопределенным, болотным, гнилостным, сероводородным и т. д. Для определения вкуса особых указаний не требуется.

Плотность воды, как и других веществ, зависит прежде всего от температуры и давления (а для природных вод – еще и от содержания растворенных и тонкодисперсных взвешенных веществ) и скачкообразно изменяется при фазовых переходах. При повышении температуры плотность воды, как и любого другого вещества, в большей части диапазона изменения температуры уменьшается, что связано с увеличением расстояния между молекулами при росте температуры. Эта закономерность нарушается лишь при плавлении льда и при нагревании воды в диапазоне от 0 до 4 °С (точнее, 3,98 °С). Здесь отмечаются еще две очень важные «аномалии» воды:

1) плотность воды в твердом состоянии (лед) меньше, чем в жидком (вода), чего нет у подавляющего большинства других веществ;

2) в диапазоне температуры воды от 0 до 4 °С плотность воды с повышением температуры не уменьшается, а увеличивается.

Особенности изменения плотности воды связаны с перестройкой молекулярной структуры воды. Эти две «аномалии» воды имеют огромное гидрологическое значение: лед легче воды и поэтому «плавает» на ее поверхности; водоемы обычно не промерзают до дна, так как охлажденная до температуры ниже 4 °С пресная вода становится менее плотной и поэтому остается в поверхностном слое. Заметим попутно, что свойства воды послужили основой для единиц массы. В СГС масса 1 см³ химически чистой воды при температуре ее наибольшей плотности (≈ 4 °С) была принята за 1 г. В СИ (Международная система) масса 1 м³ химически чистой воды оказалась в 1000 раз больше – 1000 кг.

Плотность льда зависит от его структуры и температуры. Пористый лед может иметь плотность намного меньшую. Еще меньше плотность снега. Свежевыпавший снег имеет плотность 80–140 кг/м³, плотность слежавшегося снега постепенно увеличивается от 140–300 (до начала таяния) до 240–350 (в начале таяния) и 300–450 кг/м³ (в конце таяния). Плотный мокрый снег может иметь плотность до 600–700 кг/м³. Снежки во время таяния имеют плотность 400–600, лавинный снег – 500–650 кг/м³.

Плотность морской воды при нормальном атмосферном давлении может достигать 1025–1033 кг/м³. Соотношения между температурами наибольшей плотности и замерзания влияют на характер процесса охлаждения воды и вертикальной конвекции – перемешивания, обусловленного различиями в плотности. Охлаждение воды в результате теплообмена с воздухом приводит к увеличению плотности воды и, соответственно, к опусканию более плотной воды вниз. На ее место поднимаются более теплые и менее плотные воды. Происходит процесс вертикальной плотностной конвекции. Однако для пресных и солоноватых вод, имеющих соленость менее 24,7 ‰, такой процесс продолжается лишь до момента достижения водой температуры наибольшей плотности. Дальнейшее охлаждение воды ведет к уменьшению ее плотности и вертикальной конвекцией не сопровождается. Соленые воды при $S > 24,7$ ‰ подвержены вертикальной конвекции вплоть до момента их замерзания. Таким образом, в пресных или солоноватых водах зимой в придонных горизонтах температура воды оказывается выше, чем на поверхности, и, согласно графику Хелланд-Хансена, всегда выше температуры замерзания. Это обстоятельство имеет огромное значение для сохранения жизни в водоемах на глубинах. Если бы у воды температуры наибольшей плотности и замерзания совпадали бы, как у всех других жидкостей, то водоемы могли промерзнуть до дна, что привело бы к неизбежной гибели большинства организмов.

Аномальное изменение плотности воды при изменении температуры влечет за собой такое же «аномальное» изменение объема воды: с возрастанием температуры от 0 до 4 °С объем химически чистой воды уменьшается, и лишь при дальнейшем повышении температуры – увеличивается; объем льда всегда заметно больше объема той же массы воды (вспомним, как лопаются трубы при замерзании воды). Некоторое влияние на плотность воды оказывает также давление. Сжимаемость воды очень мала, но она на больших глубинах в океане все же сказывается на плотности воды. На каждые 1000 м глубины плотность вследствие влияния давления столба воды возрастает на 4,5–4,9 кг/м³. Поэтому на максимальных океанских глубинах (около 11 км) плотность воды будет приблизительно на 48 кг/м³ больше, чем на поверхности, и при $S = 35$ ‰ составит около 1076 кг/м³. Если бы вода была совершенно несжимаемой, уровень Мирового океана стоял бы на 30 м выше, чем в действительности. Малая сжимаемость воды позволяет существенно упростить гидродинамический анализ движения природных вод.

Влияние мелких взвешенных наносов на физические характеристики воды и, в частности, на ее плотность изучено еще недостаточно. Считают, что на плотность воды могут оказывать влияние лишь очень мелкие взвеси при их исключительно большой концентрации, когда воду и наносы уже нельзя рассматривать изолированно. Так, некоторые виды селей, содержащие лишь 20–30 % воды, представляют собой по существу глинистый раствор с повышенной плотностью. Другим примером влияния мелких наносов на плотность могут служить воды Хуанхэ, втекающие в залив Желтого моря. При очень большом содержании мелких наносов (до 220 кг/м³) речные мутные воды имеют плотность на 2–2,5 кг/м³ больше, чем морские воды (их плотность при фактической солености и температуре составляет около 1018 кг/м³). Поэтому речные воды «ныряют» на глубину и опускаются по морскому дну, формируя «плотный», или «мутевой», поток. Очень высокая удельная теплота плавления (замерзания) и испарения, а также весьма большая теплоемкость воды оказывают огромное регулирующее влияние на тепловые процессы не только в водных объектах, но и на всей планете. При нагревании земной поверхности огромные количества теплоты тратятся на таяние льда, нагревание и испарение воды. В результате нагрев земной поверхности замедляется. Достаточно упомянуть, что на



нагревание воды уходит теплоты в 5 раз больше, чем на нагревание сухой почвы, а теплосодержание всего лишь трехметрового слоя океана равно теплосодержанию всей атмосферы. Наоборот, в процессе охлаждения земной поверхности при конденсации водяного пара и замерзании воды выделяются огромные количества теплоты, сдерживающие процесс охлаждения. Полезно напомнить, что в большинстве водных объектов (кроме полярных ледников) изменение температуры воды, как правило, происходит в интервале от -2 до $+30$ °С; для суши этот диапазон значительно шире: от -70 до $+60$ °С.

Лекция 3 Ионообменные процессы в водных растворах

Если раствор обладает большей электропроводностью, чем чистый растворитель, то это раствор электролита. Электролиты – это вещества, растворы которых, в отличие от растворов неэлектролитов, проводят электрический ток, так как в растворах электролитов имеются подвижные заряженные частицы (ионы). Молекулы электролита в растворе или расплаве распадаются на ионы – положительно заряженные катионы (K^+) и отрицательно заряженные анионы (A^-), поэтому растворы или расплавы электролитов проводят электрический ток.

Процесс распада вещества на ионы при растворении называется электролитической диссоциацией.

Проводимость разбавленных растворов и растворов слабых электролитов пропорциональна концентрации ионов. Поэтому, измеряя электропроводность растворов, судят об их свойствах, зависящих от концентрации ионов.

Количественной характеристикой процесса диссоциации является степень электролитической диссоциации (α):

$$\alpha = \frac{\text{число диссоциированных молекул}}{\text{общее число растворенных молекул}}$$

По величине α различают сильные ($\alpha \geq 0,3$) и слабые электролиты. По степени диссоциации в не очень разбавленных растворах электролиты разделяют на сильные, слабые и средней силы. Принято считать сильными электролитами те, для которых $\alpha > 30$ %, слабыми – если $\alpha < 3$ % и средней силы – если $3 \% < \alpha < 30$ %, причем все указанные значения α относятся к децимолярному раствору (0,1 М). Более строгое разделение электролитов на сильные и слабые основано на значениях констант диссоциации. К сильным электролитам в водных растворах относятся почти все соли, многие неорганические кислоты (HNO_3 , H_2SO_4 , $HClO_4$, HCl , HBr , HI и др.) и гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов. Электролитами средней силы являются некоторые органические и неорганические кислоты (щавелевая $H_2C_2O_4$, муравьиная $HCOOH$, сернистая H_2SO_3 , фосфорная H_3PO_4 и др.) К слабым электролитам принадлежат такие кислоты, как H_2S , HCN , H_2SiO_3 , H_3BO_3 , гидроксиды многих d-элементов [$Cu(OH)_2$, $Cr(OH)_3$ и др.], а также немногие соли [$HgCl_2$, $CdCl_2$, $Fe(SCN)_3$ и др.].

В растворах слабых электролитов устанавливается равновесие между недиссоциированными молекулами и продуктами их диссоциации – ионами. Например, для реакции диссоциации уксусной кислоты в водном растворе устанавливается равновесие

$$CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$$

которое количественно характеризуется константой равновесия (в этом случае ее называют константой диссоциации – K). Диссоциация – обратимый процесс, поэтому для диссоциации веществ в растворе справедливы общие законы равновесия. Так, процесс диссоциации электролитов $K_n A_m : K_n A_m \leftrightarrow nK^{a+} + mA^{b-}$ можно охарактеризовать константой равновесия:

$$K = \frac{[K^{a+}]^n \cdot [A^{b-}]^m}{[K_n A_m]}$$

Константа равновесия K называется константой электролитической диссоциации, которая представляет собой отношение произведения концентраций ионов к концентрации недиссоциированных молекул электролита. Чем больше K , тем лучше электролит распадается на ионы. Для данного электролита значение K постоянно при определенной температуре и в отличие от α не зависит от концентрации.

Уравнение закона действия масс справедливо лишь для разбавленных растворов слабых электролитов. При применении его к концентрированным растворам и к растворам сильных электролитов необходимо учитывать особенности поведения сильных электролитов в растворе, а также веществ в концентрированных растворах, обусловленные различного рода взаимодействиями частиц растворенного вещества друг с другом и с растворителем.

Константа диссоциации и степень диссоциации взаимосвязаны между собой по закону разбавления (Оствальд, 1888 г.):

$$\alpha \approx \sqrt{K/C}$$

Величина K зависит от характера химической связи в молекуле диссоциирующего соединения. Так, увеличение константы диссоциации в ряду уксусной кислоты и ее хлорзамещенных $CH_3COOH - CH_2ClCOOH - CHCl_2COOH - CCl_3COOH$ обусловлено оттягиванием электронов от группы OH электроотрицательным атомом хлора. Для слабых электролитов $K < 10^{-4}$. При $K < 10^{-4}$ и $C = 0,1$ моль/л согласно формуле $\alpha < 3$ %, что соответствует приведенному выше определению слабых электролитов.

Со времен Аррениуса, по определению которого кислоты в водных растворах диссоциирует на ионы водорода и анионы, а основания диссоциируют на гидроксид-ионы и катионы, круг веществ, участвующих в реакциях кислотно-основного равновесия, значительно расширился. Общепринятыми считаются протонная теория Бренстеда – Лоури и электронная теория Льюиса. Протонная теория Бренстеда – Лоури применима лишь к протонсодержащим или протонприсоединяющим веществам. Согласно этой теории кислотой называется вещество, способное быть донором про-

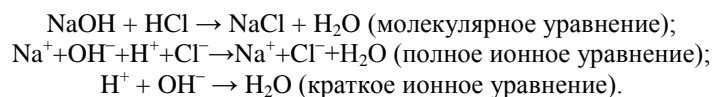


тонов, а основанием – вещество, которое может присоединить (акцептировать) протон: $HAn \leftrightarrow H^+ + An^-$. По определению HAn – кислота, An^- – основание, сопряженное с этой кислотой. Любой кислоте соответствует сопряженное с ней основание: $NH_3 + H^+ \leftrightarrow NH_4^+$. Любое кислотно-основное равновесие включает взаимодействие двух пар сопряженных кислот и оснований.

В определенных условиях многие вещества могут вести себя как кислота или как основание. Эти два понятия неразделимы, а потому правильнее говорить о кислотно-основных свойствах данного вещества. Произведение констант диссоциации сопряженных кислот и оснований в водных растворах равно ионному произведению воды. По известным K_k и $K_{осн}$ можно легко найти значения сопряженных констант.

Электронная теория Льюиса допускает, что участие в кислотно-основном равновесии протона необязательно, поэтому ее называют апротонной. Согласно апротонной (электронной) теории, кислотой называется вещество, способное присоединять электронную пару, а основанием – вещество, способное отдавать электронную пару. При взаимодействии донора электронной пары NF_3 (кислота) и акцептора электронной пары BF_3 (основание) образуется более устойчивое электронное окружение (октет) за счет донорно-акцепторной (двухэлектронной двухцентровой) связи. Ни кислота, ни основание протонов не содержит.

Реакции в растворах электролитов обычно протекают не между молекулами, а между ионами. Если в этих реакциях не происходит изменение зарядов ионов, входящих в соединения, то такие реакции называются ионообменными реакциями, или просто ионными. Ионные реакции протекают лишь в том случае, если в результате взаимодействия между ионами различных электролитов образуются осадки труднорастворимых веществ, газы (легколетучие вещества), слабые электролиты, комплексные ионы. Уравнения реакций в растворах электролитов рекомендуется записывать в молекулярной и ионной формах. При этом формулы сильных электролитов записывают в виде ионов, а формулы слабых электролитов и труднорастворимых (или газообразных) веществ – в виде недиссоциированных молекул. Например:



Краткое ионное уравнение выражает сущность процесса.

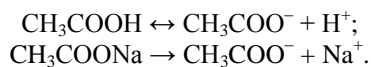
При растворении солей в воде происходит не только диссоциация на ионы и гидратация этих ионов, но и взаимодействие молекул воды с ионами, приводящее к разложению молекул воды на H^+ и OH^- с присоединением одного из них к иону соли и освобождением другого: $Fe^{3+} + H_2O \leftrightarrow (FeOH)^{2+} + H^+$; $CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + OH^-$.

При этом изменяется pH раствора. Этот процесс – обменное разложение воды ионами соли – носит название гидролиз или, применительно к любому растворителю, сольволиз.

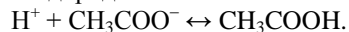
Гидролизом соли называется взаимодействие ионов растворенной соли с молекулами воды с образованием слабого электролита в результате чего изменяется pH раствора. Гидролиз может происходить в том случае, когда при взаимодействии ионов соли с ионами воды образуются слабые электролиты. Таким образом, гидролизуются могут соли, в состав которых входят ионы слабой кислоты или катионы слабого основания.

Гидролиз всегда идет по иону слабого электролита.

Растворы, pH которых относительно мало изменяется при добавлении небольших количеств кислоты или основания, называются буферными. Они обычно содержат слабую кислоту и ее соль, например, $CH_3COOH + CH_3COOK$, или слабое основание и его соль, например, $NH_4OH + NH_4Cl$. Рассмотрим процессы диссоциации в растворе слабой кислоты и ее соли:



При добавлении кислоты в раствор ее ионы водорода связываются в слабую кислоту:



При добавлении основания в раствор гидроксид-ион связывается в слабый электролит (H_2O):



Образование слабых электролитов при добавлении в буферный раствор кислоты или основания и обуславливает устойчивость pH.

Константа диссоциации кислоты равна

$$K_d = ([CH_3COO^-] \cdot [H^+]) / [CH_3COOH], \text{ или } [CH_3COO^-] / [CH_3COOH] = K_d / [H^+].$$

Логарифмируя это уравнение, получаем: $pH = pK_d + \lg([CH_3COO^-] / [CH_3COOH])$.

Так как соль полностью диссоциирована, то $[CH_3COO^-] = C_{соли}$.

Поскольку доля диссоциированной кислоты мала, то можно принять, что концентрация недиссоциированной кислоты примерно равна исходной концентрации кислоты, т. е. $C_{кислоты}$:

$$[CH_3COO^-] / [CH_3COOH] = a_{соли} / a_{кислоты} = c_{соли} / c_{кислоты}.$$

Соответственно $pH = pK_d + \lg(c_{соли} / c_{кислоты})$.

Рассчитаем pH рассмотренного раствора, в котором $c_{соли} = c_{кислоты} = 0,1$ моль/л.

В этом случае $pH = pK_d = 4,75$.

Если в этот раствор добавить HCl концентрации 10^{-2} моль/л, то из-за реакции $H^+ + Cl^- + CH_3COO^- \leftrightarrow CH_3COOH + Cl^-$ концентрация соли уменьшится на 10^{-2} моль/л, а концентрация кислоты увеличится на 10^{-2} моль/л. Согласно уравнению pH раствора будет равен 4,63. Как видно, pH изменился незначительно (на 0,08 единицы). Если бы это количество HCl добавить в дистиллированную воду, то ее pH изменился бы от 7 до 2 (на 5 единиц).



Буферирование играет важную роль в природе и технике. В организме человека рН меняется очень незначительно вследствие буферных свойств растворов во всех системах. Мало изменяется рН морской воды (рН 8,0). При проведении многих технологических процессов рН среды поддерживают постоянным с помощью буферных систем.

Таким образом, в воде происходит ее диссоциация (самоионизация) с образованием ионов водорода и гидроксида. При постоянной температуре произведение активностей ионов водорода и гидроксида является величиной постоянной. Важное значение для многих биологических и технологических процессов имеет водородный показатель среды. Его можно рассчитать, а также определить с помощью индикаторов и приборов. Значение рН можно поддерживать на практически постоянном уровне путем применения буферных смесей.

Основными буферными системами организма являются: гидрокарбонатная, гемоглобиновая, фосфатная и белковая. Все эти системы имеются в крови, где с их помощью поддерживается $pH = 7,40 \pm 0,05$. Все буферные системы в организме взаимосвязаны.

Понижение рН природных вод вызвано поступлением кислотообразующих оксидов серы и азота в атмосферу и в водоемы. Повышение кислотности водоемов имеет крайне негативные последствия, способствует выщелачиванию тяжелых металлов, изменяет ионный состав вод, снижает способность природных водоемов к самовосстановлению. Особенно уязвимыми в отношении процессов закисления являются низкоминерализованные воды малых озер северных регионов. В качестве критериев устойчивости природных вод используют показатель кислотонейтрализующей способности, содержание гидрокарбонатов, значение буферной емкости природных вод.

Кислотность поверхностной морской воды составляет $8,2 \pm 0,3$ (в зависимости от географической точки и сезона). В природных пресных водах рН изменяется от менее 3,0 у сильнокислых до 6,5–7,5 у нейтральных и более 9,5 у сильнощелочных. Значение рН в речных водах обычно варьирует в пределах 6,5–8,5, в незагрязненных атмосферных осадках около 5,6, в болотах 4,5–6,0. Концентрация ионов водорода подвержена сезонным колебаниям. Зимой величина рН для большинства речных вод составляет 6,8–7,4, летом 7,4–8,2, т. е. летом вода становится более щелочной. Это обусловлено жизнедеятельностью водных организмов и другими причинами.

Кислотность природных вод определяется характером почвы, грунтов, местности. Пониженное значение рН характерно для болотных вод за счет повышенного содержания гуминовых и других кислот. Загрязнения, придающие воде повышенную кислотность, возникают при «кислотных» дождях, попадании в водоемы неочищенных стоков промышленных и сельскохозяйственных предприятий. Даже обычный дождь в экологически чистой местности имеет подкисленную реакцию рН (5,6–6,0) за счет частичного растворения углекислого газа атмосферы.

Для северо-западного региона России из-за большого количества верховых болот, заросших сфагновыми мхами, характерны именно водоемы с кислой реакцией воды. В небольших водоемах на сфагновых болотах рН воды может составлять до 3,4. В тех областях, где есть мощные залежи известняков или мела (например, в Белгородской и других областях юга Европейской части России), природные воды имеют щелочную реакцию. Также рН зависит от интенсивности газообменных процессов в водоемах, связанных с процессами дыхания и фотосинтеза водных организмов. Так, в ходе активного фотосинтеза в водоеме реакция рН воды может становиться более щелочной (до 10) из-за исчерпания запасов углекислоты. В течение ночи, когда фотосинтез не происходит, а все водные организмы продолжают дышать и насыщать воду углекислотой, рН снова снижается. Размах таких суточных колебаний кислотности обычно не превышает двух единиц рН. Относительная устойчивость величины рН в водоемах зависит от буферных свойств воды, что определяется составом растворенных в ней веществ. Значительную роль в обеспечении относительно стабильной кислотности пресных вод играет их карбонатная система. Углекислый газ не только растворяется в воде, но, вступив в реакцию с ней, образует слабую кислоту H_2CO_3 . Присутствие в воде солей усиливает ее буферные свойства, в связи с чем одинаковое подкисление мягкой и жесткой воды вызовет в первом случае значительно более заметный сдвиг рН. Еще более сильными, чем у жесткой воды, буферными свойствами или, как говорят, еще большей буферной емкостью, обладает морская вода.

Для грубого определения кислотности воды используют химические индикаторы, изменяющие цвет в зависимости от рН пробы воды. К таким индикаторам прилагаются специальные цветовые шкалы, при сравнении с которыми и определяют рН. Для получения более точных результатов используют рН-метры на основе ионоселективных электродов.

Роль рН для живых организмов определяется в первую очередь его влиянием на активность ферментов и состояние других белковых молекул. Кроме того, поскольку большинство реакций в клетках протекает в водной среде, избыток или недостаток ионов может существенно влиять на протекание также различных неферментативных реакций. Поэтому рН имеет важное общебиологическое значение, и его величина имеет большое витальное значение. Например, рН крови человека поддерживается в пределах 7,35–7,47, рН большинства тканевых жидкостей организма поддерживается на уровне 7,1–7,4. Значения рН крови, выходящие за указанные пределы, свидетельствуют о существенных нарушениях в организме, а значения ниже 6,8 и выше 7,8 несовместимы с жизнью. В то же время, когда мы говорим о водных организмах, у них существует проблема разницы парциальных осмотических давлений ионов водорода и гидроксида внутренней и внешней среды. Помимо общих механизмов осморегуляции, в регуляции рН внутренней среды таких организмов участвуют буферные системы их внутренних жидкостей.

Помимо прямого действия на живые организмы, кислотность воды может оказывать и значительное косвенное действие на них. От ее величины зависит уровень диссоциированности и растворимости многих химических веществ, небезразличных для живых организмов. Примером могут послужить аммиак и аммоний. Как мы уже говорили, в основном большинство водных животных выделяет излишки азота в виде аммиака. На самом деле часть этого аммиака представляет собой ионы аммония (NH_4^+), а часть просто растворяется (NH_3). То же относится и к аммиаку, образуя-



щелуся при разложении в воде мертвого органического вещества. Аммиак в растворе превращается в аммоний, присоединив к себе ион водорода, аммоний превращается в аммиак, отдав ион водорода. Чем больше в воде свободных ионов водорода (т. е. чем ниже рН), тем больше в ней будет аммония и меньше аммиака, и наоборот. Токсичность аммония намного ниже, чем аммиака. Следовательно, при высоком значении рН проблема аммиачного отравления существенно выше, чем при низком рН. Величина рН определяет также доступность двуокси углерода для живых организмов, так как изменяет соотношение между содержанием в воде анионов карбонатов и гидрокарбонатов и растворенного CO_2 .

Таким образом, вполне закономерно, что роль рН воды в жизни водных организмов исключительно велика. Так, в сильнокислой воде с рН 3,0–3,5 рыбы вообще не выживают, а могут существовать только некоторые растения и беспозвоночные. Также смертелен для всех видов рыб рН более 10,5. Наилучшим образом рыбы выживают при значениях водородного показателя в пределах 5,0–9,0. При рН ниже 5 можно наблюдать их массовую гибель, хотя отдельные виды приспосабливаются и к среде, значение рН которой доходит до 3,7. При рН > 5,5 в пресных водоемах также начинает уменьшаться видовое разнообразие живых организмов.

Поскольку величина рН в различных водоемах весьма различна, а живые организмы стремятся занять все доступные им местообитания и в ходе эволюции адаптируются к их условиям, разные виды водных живых организмов имеют разные требования к величине кислотности воды, соответствующие условиям их обитания. В силу этого видовой состав обитателей водоемов зависит от величины рН воды. Например, кислые воды торфяников способствуют развитию сфагновых мхов, но в них совершенно нет двусторчатых моллюсков-перловиц. Чрезвычайно редки в них и другие виды двусторчатых моллюсков, что связано с отсутствием в воде извести. Диатомовые водоросли в зависимости от видовой принадлежности также приурочены к водам с определенной кислотностью. Так как остатки этих водорослей в многолетних донных отложениях хорошо поддаются идентификации до вида, изучение видового состава диатомей в этих отложениях позволяет реконструировать многолетние изменения рН водоема. Внутренние водоемы, особенно чувствительные к повышению кислотности, характеризуются высокой прозрачностью, низкой минерализацией (проводимость ниже $50 \text{ мС} \cdot \text{см}^{-1}$), относительно низким содержанием гидрокарбонат-ионов, $\text{ANC} < 50 \text{ мкэкв} \cdot \text{л}^{-1}$. В Восточной Канаде насчитывается примерно 350 тыс. таких озер, из них уже 14 тыс. закислены ($\text{pH} < 4,7$, $\text{ANC} < 0 \text{ мкэкв} \cdot \text{л}^{-1}$). В Швеции примерно 85 тыс. озер площадью более 1 га, из которых закислены около 20 тыс. и 90 тыс. км закисленных водотоков. В Норвегии водоемы и водотоки закислены на площади около 33 тыс. км².

Нейтрализационная емкость вод определяется в упрощенной форме как

$$\text{ANC} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \pm [\text{Al}^-] - [\text{H}^+] - \text{У} [\text{Al}^+],$$

$$\text{где } \text{У} [\text{Al}^+] = 3 [\text{Al}^{3+}] + 2 [\text{AlOH}_2^+] + [\text{Al}(\text{OH})_2^+].$$

Кроме того, обменная

$$\text{ANC} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + [\text{NH}_4^+] - [\text{SO}_4^{2-}] - [\text{Cl}^-] - [\text{NO}_3^-].$$

Закисление практически не сказывается на обилии гетеротрофных бактерий в планктоне. Не отмечено и изменения минерализационной активности бактерий. Отмечается замена некоторых макрофитов, например *Lobelia* и *Isoetes*, на мхи рода *Sphagnum*. Наблюдается массовое развитие нитчатых зеленых водорослей. Число видов фитопланктона уменьшается, но ни биомасса фитопланктона, ни продукция не снижаются. Золотистые, другие мелкие жгутиковые и диатомовые вытесняются динофитовыми водорослями. Биомасса зоопланктона меняется мало, но чувствительные виды замещаются устойчивыми к загрязнению. Происходит замена крупных форм мелкими. В зообентосе снижается доля гаммарид, моллюсков, тогда как водяные ослики сохраняются, не меняется биомасса хирономид, водяных жуков, клопов. Чувствительны к закислению личинки целого ряда насекомых (ручейников, поденок, верблюдов). Чувствительна к закислению ихтиофауна, особенно форель. При рН < 5,0 рыбы, как правило, отсутствуют.



Лекция 4

Физико-химические свойства растворов

Количественный состав растворов

Свойства растворов определяются качественным и количественным составом. Содержание компонентов в растворе может непрерывно изменяться в некоторых пределах. Количественной характеристикой растворов является концентрация.

Концентрация – это количество растворенного вещества, содержащееся в единице массы или объеме раствора.

Массовая доля вещества (ω) – отношение массы данного вещества $m(x)$ в растворе к массе всего раствора m : $\omega(x) = m(x) / m(p-pa)$. Массовая доля – безразмерная величина. Ее выражают в долях единицы или в процентах.

Объемная доля вещества (ϕ) выражается в долях единицы или процентах и численно равна отношению объема жидкого или газообразного вещества к общему объему раствора или смеси: $\phi(x) = V(x)/V(p-pa)$.

Иногда концентрацию измеряют в процентах. При этом необходимо указывать, какие проценты имеются в виду: весовые или объемные. Например, 10%-ный раствор спирта в воде – это раствор, содержащий 10 объемов спирта и 90 объемов воды (объемные проценты 10°), а 10%-ный раствор хлорида натрия в воде – раствор, в котором на 10 массовых единиц вещества приходится 90 массовых единиц воды (массовые проценты).

Молярная доля растворенного вещества (χ) численно равна отношению химического количества растворенного вещества к суммарному числу молей всех компонентов раствора или смеси: $\chi(x) = n(x) / \sum n_i$.

Молярная концентрация $C(x)$ показывает химическое количество растворенного вещества в молях, которое содержится в 1 л раствора, и выражается в молях на литр:

$$C(x) = n(x) / V(p-pa).$$

Моляльность раствора (b) – это число молей растворенного вещества в 1000 г растворителя. Эта единица используется реже, чем молярность:

$$b(x) = n(x) / m(p-ля).$$

Молярная концентрация эквивалента $C(1/z(x))$ (нормальность) показывает химическое количество эквивалента растворенного вещества в молях, которое содержится в 1 л раствора, и выражается в молях на литр: $C(1/z(x)) = n(1/z(x)) / V(p-pa)$.

Для систем, в которые входят кислоты, основания и соли, эквивалент – это количество вещества, которое расходуется при взаимодействии с 1 моль ионов водорода H^+ .

Коллигативные свойства растворов

Разбавленные растворы характеризуются отсутствием взаимодействия между частицами растворенного вещества. Поэтому свойства разбавленных растворов не зависят от природы растворенного вещества, а зависят только от числа частиц в единице объема раствора, т. е. от их концентрации.

Коллигативными свойствами называются свойства растворов, не зависящие от природы частиц растворенного вещества, а зависящие только от концентрации частиц в растворе.

Коллигативными свойствами разбавленных растворов являются:

- скорость диффузии;
- осмотическое давление;
- давление насыщенного пара растворителя над раствором;
- температура кристаллизации (замерзания) раствора;
- температура кипения раствора.

Очевидно, что если на концентрированный водный раствор какого-нибудь вещества осторожно налить воду так, чтобы не произошло перемешивания, то через некоторое время обязательно произойдет выравнивание концентрации вещества по всему объему системы вследствие диффузии.

Диффузией в растворе называется самопроизвольный направленный процесс переноса частиц растворенного вещества и растворителя, который осуществляется при наличии градиента концентрации растворенного вещества и приводит к выравниванию концентрации этого вещества по всему объему раствора.

Причиной диффузии с позиции термодинамики является стремление системы к максимуму энтропии. Несмотря на хаотический характер теплового движения частиц в системе, диффузия частиц как результат этого движения всегда направлена от большей концентрации к меньшей. Направленный характер диффузии имеет до тех пор, пока есть различия в концентрации частиц в отдельных частях системы. После выравнивания концентрации частиц происходит выравнивание и скоростей их диффузии в разных направлениях.

Количество вещества, переносимого за счет диффузии через единичную площадь поверхности в единицу времени, называется скоростью диффузии. Скорость диффузии прямо пропорциональна температуре и разности концентраций по обе стороны поверхности, через которую осуществляется диффузия. В то же время скорость диффузии обратно пропорциональна вязкости среды и размеру частиц.



Осмозом называется самопроизвольная диффузия молекул растворителя сквозь мембрану с избирательной проницаемостью. В начальный момент при осмосе скорости диффузии молекул растворителя через мембрану от растворителя к раствору ($v''_{р-ля}$) и от раствора к растворителю ($v'_{р-ля}$) будут различными ($v'_{р-ля} > v''_{р-ля}$) вследствие:

- неодинаковой концентрации растворителя в разделенных частях системы ($c_{р-ля} > c''_{р-ля}$);
- большей площади поверхности мембраны, свободной от частиц растворенного вещества со стороны чистого растворителя s^I , чем со стороны раствора s^{II} , где часть поверхности мембраны занята частицами растворенного вещества, т. е. $s^I > s^{II}$;
- большей подвижности молекул растворителя в чистом растворителе, чем в растворе, где есть межмолекулярное взаимодействие между веществом и растворителем, уменьшающее подвижность молекул растворителя.

Из-за этих различий через некоторое время, вследствие уменьшения разности концентрации растворителя в разделенных частях системы и появления избыточного гидростатического давления со стороны раствора, скорости диффузии растворителя будут изменяться по-разному: $v'_{р-ля}$ уменьшаться, а $v''_{р-ля}$ увеличиваться. Это обстоятельство обязательно приведет к наступлению в системе состояния динамического физико-химического равновесия, характеризующегося равенством скоростей диффузии молекул растворителя через мембрану: $v'_{р-ля} = v''_{р-ля}$. Появляющееся избыточное гидростатическое давление в системе является следствием осмоса, поэтому это давление называется осмотическим.

Осмотическим давлением (π) называют избыточное гидростатическое давление, возникающее в результате осмоса и приводящее к выравниванию скоростей взаимного проникновения молекул растворителя сквозь мембрану с избирательной проницаемостью. В. Пфедфер и Я. Вант-Гофф, изучая количественную зависимость осмотического давления от внешних факторов, установили, что оно подчиняется объединенному газовому **закону Менделеева – Клапейрона**:

$$\pi = CRT,$$

где C – молярная концентрация вещества в растворе, моль/л.

Из этого уравнения видно, что осмотическое давление не зависит от природы растворенного вещества, а зависит только от числа частиц в растворе и температуры. Однако это уравнение справедливо только для растворов, в которых отсутствует взаимодействие частиц, т. е. для идеальных растворов. В реальных растворах имеют место межмолекулярные взаимодействия между молекулами вещества и растворителя, которые могут приводить или к диссоциации молекул растворенного вещества на ионы, или к ассоциации молекул растворенного вещества с образованием из них ассоциатов. Диссоциация молекул вещества в водном растворе характерна для электролитов. В результате диссоциации число частиц в растворе увеличивается. Ассоциация наблюдается, если молекулы вещества лучше взаимодействуют между собой, чем с молекулами растворителя. В результате ассоциации число частиц в растворе уменьшается.

Для учета межмолекулярных взаимодействий в реальных растворах Вант-Гофф предложил использовать **изотонический коэффициент i** . Для молекул растворенного вещества физический смысл изотонического коэффициента

$$i = \frac{\text{число частиц в растворе}}{\text{число частиц исходного вещества}}$$

Для растворов неэлектролитов, молекулы которых не диссоциируют и мало склонны к ассоциации, $i = 1$.

Для водных растворов электролитов вследствие диссоциации $i > 1$, причем максимальное его значение (i_{\max}) для данного электролита равно числу ионов в его молекуле:

	NaCl	CaCl ₂	Na ₃ PO ₄	Al ₂ (SO ₄) ₃
i_{\max}	2	3	4	5

Для растворов, в которых вещество находится в виде ассоциатов, $i < 1$, что характерно для коллоидных растворов. Для растворов белков и высокомолекулярных веществ величина i зависит от концентрации и природы этих веществ.

С учетом межмолекулярных взаимодействий осмотическое давление для реальных растворов равно:

$$\pi = iCRT,$$

причем $i = 1$ для неэлектролитов, $i > 1$ для электролитов и $i < 1$ для веществ, склонных к ассоциации в растворе.

При осмосе молекулы растворителя преимущественно движутся через мембрану в том направлении, где концентрация частиц вещества больше, а концентрация растворителя меньше. Другими словами, в результате осмоса происходит всасывание растворителя в ту часть системы, где концентрация частиц вещества больше. Если осмотическое давление у растворов одинаковое, то они называются изотоническими и между ними происходит подлинно равновесный обмен растворителем. В случае контакта двух растворов с разным осмотическим давлением гипертоническим раствором называется тот, у которого осмотическое давление больше, а гипотоническим – раствор с меньшим осмотическим давлением. Гипертонический раствор всасывает растворитель из гипотонического, стремясь выровнять концентрации вещества путем перераспределения растворителя между контактирующими растворами.

Осмотическая ячейка – это система, отделенная от окружающей среды мембраной с избирательной проницаемостью. Все клетки живых существ являются осмотическими ячейками, которые способны всасывать растворитель из окружающей среды или, наоборот, его отдавать в зависимости от концентраций растворов, разделенных мембраной.

Эндоосмос – движение растворителя в осмотическую ячейку из окружающей среды. Условие эндоосмоса:

$$C_{\text{нар}} < C_{\text{вн}} (\pi_{\text{нар}} < \pi_{\text{вн}}),$$

где $C_{\text{нар}}$ и $C_{\text{вн}}$ – концентрации вещества в наружном растворе ячейки и во внутреннем растворе; $\pi_{\text{нар}}$ и $\pi_{\text{вн}}$ – осмотические давления соответствующих растворов.



В результате эндоосмоса вода диффундирует в клетку, происходит набухание ее с появлением напряженного состояния клетки, называемого *тургор*. В растительном мире тургор помогает растению сохранять вертикальное положение и определенную форму.

Если разница в концентрациях наружного и внутреннего раствора достаточно велика, а прочность оболочки клетки небольшая, то эндоосмос приводит к разрушению клеточной мембраны и *лизису* клетки. Эндоосмос происходит, если клетка оказывается в гипотоническом растворе.

Экзоосмос – движение растворителя из осмотической ячейки в окружающую среду. Условие экзоосмоса:

$$C_{\text{нар}} > C_{\text{вн}} (\pi_{\text{нар}} > \pi_{\text{вн}}).$$

В результате экзоосмоса вода диффундирует из клетки в плазму и происходит сжатие и сморщивание оболочки клетки, называемое *плазмолизом*. Экзоосмос имеет место, если клетка оказывается в гипертонической среде. Явление экзоосмоса наблюдается, например, при посыпании ягод или фруктов сахаром, а рыбы – солью. При этом происходит консервирование продуктов питания благодаря уничтожению микроорганизмов вследствие их плазмолиза.

Наличие в жидкости небольшой части молекул с высокой энергией и скоростью движения приводит к тому, что те из них, которые находятся на поверхности и движутся вверх, оказываются в состоянии за счет своей кинетической энергии преодолеть силы межмолекулярного взаимодействия и выйти за пределы жидкости, перейдя в парообразное состояние. При этом энтропия системы в целом возрастает, что делает процесс испарения, несмотря на его эндотермичность, самопроизвольным. Наряду с испарением происходит обратный процесс – конденсация. Он тоже является самопроизвольным, но вследствие экзотермичности. Таким образом устанавливается динамическое физико-химическое равновесие, при котором число молекул, переходящих в единицу времени с единицы поверхности в пар (скорость испарения $v_{\text{исп}}$), равно числу молекул, возвращающихся из пара в жидкость (скорость конденсации $v_{\text{конд}}$), т. е. $v_{\text{исп}} = v_{\text{конд}}$.

Давление насыщенного пара над чистым растворителем обозначается p^0 . При повышении температуры, согласно принципу Ле Шателье, давление насыщенного пара возрастает. Представим, что в насыщенную систему *жидкость – пар* введено нелетучее вещество, переход которого в паровую фазу исключен. Растворение нелетучего вещества будет затруднять испарение растворителя вследствие:

- уменьшения подвижности молекул растворителя за счет межмолекулярного взаимодействия растворитель – вещество;
- уменьшения поверхности испарения, так как часть поверхности занята молекулами нелетучего вещества;
- уменьшения концентрации молекул растворителя в растворе.

Следовательно, произойдет смещение равновесия в сторону жидкости, а давление насыщенного пара растворителя над раствором (p) всегда будет меньше давления насыщенного пара над чистым растворителем (p^0). Ф. Рауль (1886) сформулировал свой первый закон следующим образом.

При постоянной температуре относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над идеальным раствором нелетучего вещества равно молярной доле растворенного вещества:

$$(p^0 - p)/p^0 = n/(n + N),$$

где N – число молей растворителя в растворе; n – число молей нелетучего вещества.

Таким образом, согласно закону Рауля, для идеальных растворов понижение давления насыщенного пара растворителя не зависит от природы растворенного нелетучего вещества. Для реальных растворов, где имеют место межмолекулярные взаимодействия, в это уравнение необходимо ввести изотонический коэффициент:

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = i \cdot \frac{n}{n + N}.$$

В соответствии с закономерностями равновесных фазовых превращений понижение давления насыщенных паров растворителя над раствором обязательно должно изменить температуру фазовых переходов для растворов.

Любая жидкость при температуре ниже критической может находиться в трех агрегатных состояниях: твердом, жидком и парообразном. Между этими состояниями наблюдаются сложные фазовые равновесия, которые включают обратимые взаимные превращения. Положения этих фазовых равновесий зависят от температуры и внешнего давления. Переходы жидкости в другие фазовые состояния (парообразное и твердое) характеризуются соответственно температурами кипения и плавления.

Растворы замерзают при более низкой температуре, чем чистый растворитель. Обозначив температуру замерзания растворителя через t_1 , а раствора через t_0 , найдем относительное понижение температуры замерзания раствора $\Delta t_{\text{зам}} = t_0 - t_1$. На основании полученных экспериментальных данных Рауль установил, что понижение температуры замерзания раствора пропорционально его молярной концентрации: $\Delta t_{\text{зам}} = K \cdot C_m$, где K – криоскопическая постоянная растворителя; C_m – молярная концентрация раствора, моль/1000 г растворителя. Криоскопическая константа (K) – величина, показывающая, на сколько градусов одномолярный раствор данного неэлектролита замерзает ниже, чем чистый растворитель. Криоскопическая постоянная зависит только от природы растворителя и не зависит от природы растворенного вещества. Для воды $K = 1,86$ °С, для бензола – 5,12 °С, для нитробензола – 6,9 °С и т. д. Метод, основанный на измерении понижения температуры замерзания растворов, называют криоскопическим методом. Методом криоскопии можно определять молекулярные массы растворенных веществ неэлектролитов.

Из уравнения Рауля следует, что определение молярной массы растворенного вещества (неэлектролита) сводится к определению $t_{\text{зам}}$.

$$\Delta t = t_0 - t_{\text{зам.р}} = K \cdot C_m(B) = K \cdot m_B \cdot 1000/M_B \cdot m_0;$$



где t_0 – температура замерзания чистого растворителя; $t_{\text{зам. р}}$ – температура замерзания раствора; $C_m(B)$ – моляльность растворенного вещества; m_e – масса растворенного вещества; M_e – молярная масса растворенного вещества; m_0 – масса растворителя; K – криоскопическая постоянная (для воды $K = 1,86$).

Закон Рауля в виде уравнения справедлив только лишь для растворов неэлектролитов. Однако свойства растворов изменяются прямо пропорционально числу растворенных частиц. Если растворяется электролит, то в результате диссоциации его на ионы общее число частиц в растворе возрастает. В связи с этим в растворах электролитов понижение давления пара, понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения больше, чем в растворах неэлектролитов одной и той же моляльной концентрации. Для разбавленных растворов электролитов уравнения принимают вид $\Delta t_{\text{зам}} = i \cdot K \cdot C_m$, где i – изотонический коэффициент Вант-Гоффа. Он показывает, во сколько раз общее число частиц в растворе (ионов и непродиссоциированных молекул) больше первоначального числа молекул электролита, внесенного в раствор. Изотонический коэффициент рассчитывают по формуле $i = t_{\text{эксп}}/t_{\text{теор}}$, где $t_{\text{эксп}}$ – относительное понижение температуры замерзания раствора, полученное экспериментальным путем; $t_{\text{теор}}$ – относительное понижение температуры замерзания раствора, полученное расчетным путем.

Значение минеральных ионов в жизни водных организмов очень многогранно. Одни из них, получившие название биогенов, необходимы растениям для обеспечения процессов биосинтеза. К таким биогенам, лимитирующим рост и развитие гидрофитов, в первую очередь относятся ионы, содержащие азот, фосфор, кремний и железо. Меньшее значение имеют калий и кальций, а также сера и магний. В последнем, кроме животных, огромную потребность испытывают растения, так как этот элемент совершенно необходим для биосинтеза хлорофилла. Действие солей усиливается с повышением температуры, что связано с возрастанием интенсивности обменных процессов. Роль же кальция, как и анионов карбоната, к тому же велика для тех живых организмов, которые имеют известковые раковины или скелеты, например, моллюсков и коралловых полипов.

Другое значение минеральных ионов связано с влиянием на солевой состав гидробионтов (диффузия через их наружные покровы). Одной из основных проблем всех водных обитателей, независимо от сложности их организации, является регуляция осмотического давления. Осмотическое давление развивается в результате диффузии молекул воды через полупроницаемую мембрану живых клеток. В его основе лежит свойство мембран избирательно пропускать молекулы одних веществ и задерживать молекулы других. При разной концентрации солей по обе стороны мембраны, например внутри клетки и вне ее, диффузия молекул воды в область большей концентрации солей возрастает. По способности поддерживать на постоянном уровне свое внутреннее осмотическое давление водные живые организмы принято подразделять на пойкилосмотические и гомойосмотические.

Пойкилосмотические организмы – это водные организмы, не способные сохранять более или менее постоянное осмотическое давление полостных и тканевых жидкостей при изменении солености воды. Осмотическое давление внутренней среды у них равно внешнему или немного выше его. Из растений, пойкилосмотическими организмами являются водоросли. К пойкилосмотическим животным относятся низшие беспозвоночные, двустворчатые моллюски, многие кольчатые черви, иглокожие и др. Пойкилосмотические животные не способны поддерживать осмотическое давление ниже, чем во внешней среде. Они могут быть стеногалинными или эвригалинными. У эвригалинных пойкилосмотических животных внутреннее осмотическое давление изменяется в широких пределах параллельно изменению солености во внешней среде.

Гомойосмотические организмы – водные организмы, обладающие способностью сохранять более или менее постоянное осмотическое давление полостных и тканевых жидкостей, отличное от осмотического давления во внешней среде. Подавляющее большинство высших водных растений являются гомойосмотическими. Примером гомойосмотических животных являются многие пресноводные беспозвоночные. Они поддерживают осмотическое давление, выводя излишнюю воду из организма с помощью выделительных органов. Другой пример гомойосмотических животных – костистые рыбы; те из них, которые живут в морях, поддерживают более низкое по сравнению с внешней средой осмотическое давление крови и тканевой жидкости, выделяя через почки относительно небольшое количество мочи, а через жабры – избыточное количество солей; костистые рыбы, обитающие в пресных водах, наоборот, удерживают более высокое по сравнению с внешней средой осмотическое давление, выделяя много мочи, а через жабры поглощая соли. Некоторые животные (например, рачки-бокоплавы) в пределах изменений солености внешней среды, которые они способны переносить, гомойосмотичны при низкой солености, но становятся пойкилосмотичными при высокой.

Соленость воды – фактор, ограничивающий распространение многих водных организмов. Целые крупные систематические группы, такие, как бурые водоросли среди растений или иглокожие среди животных, представлены практически исключительно морскими видами. Другие же организмы смогли освоить и пресные воды, для чего выработали целый ряд приспособлений. Так как концентрация растворимых веществ и белков в клетке больше, чем в пресной воде, пресноводные организмы вынуждены проделывать огромную работу по удалению избытка проникающей в их тело воды. Поэтому, например, пресноводные рыбы обладают по сравнению с морскими более сильно развитыми почками, обеспечивающими удаление избытка воды из организма. Моча этих животных содержит меньше солей, чем кровь и тканевые жидкости.

Эти различия в физиологии приводят к тому, что, как правило, вид или популяция может жить либо только в пресной, либо только в морской воде. Поэтому соленые водоемы имеют свою характерную флору и фауну, а пресные водоемы – свою. При изменении солености воды растительность и животный мир сильно изменяются, что хорошо видно на примере огромного солоноватого озера – Аральского моря. В XX веке с развитием орошаемого земледелия и уменьшением стока рек Сырдарья и Амударья это озеро начало интенсивно высыхать, сокращая свои площадь и объем воды. В результате концентрация солей в воде стала возрастать. Последствия осолонения воды начали сказываться



Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



на фауне Аральского моря с середины 1970-х годов, когда соленость воды в море достигла 12–14 ‰. Именно эта соленость в Аральском море является барьером критической солености, разделяющим два главных типа фаун – пресноводную и морскую. Поэтому повышение солености воды всего на 2–4 ‰ вызвало кардинальные перестройки в фауне моря. Пресноводные эвригалинные виды и пойкилосмотические акклиматизированные каспийские виды вымерли, а массовое развитие получили эвригалинные виды морского происхождения и солелюбивые виды материковых вод. Следующее сокращение видового состава наблюдалось при солености 24–28 ‰, когда выпали солоноватоводные виды и гомойосмотические каспийские виды.

В силу жестких требований к работе выделительной и других систем для водных организмов обыкновенна специализация к обитанию в воде с определенной соленостью, т. е. стеногалинность. Именно стеногалинные формы преобладают, например, среди обитателей Мирового океана. Наименее благоприятны для жизни водоемы с промежуточным уровнем солености. Часто лишь незначительные сдвиги в концентрации солей в воде сказываются на распределении близкородственных видов. Численность обитателей солоноватых вод очень велика, но их видовой состав беден, поскольку здесь могут жить только эвригалинные виды как пресноводного, так и морского происхождения. Например, озеро с соленостью, изменяющейся от 2 до 7‰, населяют пресноводные рыбы, такие как карп, линь, щука, судак, хорошо переносящие небольшую соленость, и морские, например кефаль, которые терпимо относятся к недостаточной солености.



Лекция 5

Химический состав и минерализация воды

Вода в естественных условиях не встречается в химически чистом виде и представляет собой раствор, так как в ней всегда оказывается растворенным то или иное количество различных веществ. Еще находящиеся в атмосфере мельчайшие капли воды содержат некоторое количество растворенных веществ, в том числе газы (NO_2 , CO_2 , NH_3 и окислы азота), ионы хлора, натрия, кальция, аммония, а также твердые частицы минерального и органического происхождения.

Формирование химического состава атмосферных осадков происходит под влиянием морских акваторий, почвенно-геологических, метеорологических, физико-химических, биологических и искусственных факторов. В зависимости от особенностей окружающей среды одни факторы являются основными, другие – второстепенными. В пределах континентов важная роль принадлежит аэрозолям континентального происхождения, состав которых определяется характером почв, горных пород, наличием растительности, климатическими и метеорологическими условиями.

В последние годы все большее значение имеет искусственный фактор. Так, например, ежегодно на нашей планете сжигается около 2 млрд. тонн угля, нефти, дров и газа, при этом расходуется 6 млрд. тонн кислорода. Кислые агенты продуктов горения изменяют ионный состав и понижают pH атмосферных осадков. Все чаще выпадают кислые дожди. Атмосфера интенсивно снабжается такими компонентами, как сероводород, серный и сернистый ангидрид, окислы азота, двуокись углерода. В промышленных районах в атмосферных осадках содержится значительно больше сухого остатка, чем в районах, расположенных далеко от промышленных центров.

Еще больше насыщается вода солями и органическими веществами при соприкосновении с земной поверхностью. При своем движении по поверхности водосбора и внутри его вода растворяет минеральные и органические вещества. Наряду с этим происходит и частичное их выпадение, связанное с химическими, физико-химическими и биохимическими процессами, специфически протекающими в различных условиях водосборов. В результате формируется тот или иной химический состав вод, поступающих в водоемы.

Химический состав воды во многом зависит также от характера почвы. Если вода фильтруется через бедные солями подзолистые, супесчаные или торфянистые почвы, то она в очень малой мере обогащается солями. Значительно больше солей в воде с водосбора на черноземных или каштановых почвах.

Присутствие в воде растворенных и взвешенных в ней веществ определяет условия существования гидробионтов. В свою очередь, в результате деятельности живых организмов, населяющих водоемы, изменяется химический состав воды, особенно содержания растворенных в воде газов, биогенных и органических веществ. Громадную роль в этом процессе играют микроорганизмы, разлагающие органическое вещество на более простые неорганические соединения или способствующие образованию его из неорганического вещества.

Все большее влияние на качество воды оказывает деятельность человека. Бурный рост промышленности и численности городского населения ведет к увеличению сброса промышленных и бытовых вод в водоемы, что резко нарушает физические, физико-химические и химические свойства природной воды.

Химический состав природных вод представляет собой сложный комплекс растворенных газов, различных минеральных солей и органических соединений. В природных водах растворены почти все известные на земле химические элементы в виде простых и сложных ионов, комплексных соединений, растворенных или газообразных молекул, стабильных и радиоактивных изотопов. Еще В. И. Вернадский указывал, что каждая капля воды является микрокосмом, в ней отражается состав космоса. Из всех стабильных химических элементов, известных в земной коре, около 90 обнаружены в природных водах (океанах, реках, подземных водах зоны гипергенеза), а также во всех природных объектах, составляющих водные экосистемы.

Нет сомнения в том, что при повышении чувствительности аналитических методов будут установлены и многие другие элементы. Распределение химических элементов в природных водах определяется типом природной системы (геохимической среды) и свойствами самих элементов и в целом подчиняется основным геохимическим закономерностям. С увеличением порядкового номера в таблице Менделеева наблюдается убывание концентрации элементов, а распространенность четных химических элементов, как правило, более высокая, чем соседних нечетных, что соответствует известному закону Оддо – Гаркинса.

Сложность состава природных вод определяется не только присутствием большого числа химических элементов, но и различным соотношением элементов в разных типах вод, а также разнообразием форм каждого элемента. В природных водах, донных отложениях, теле гидробионтов химические элементы присутствуют как в виде простых и сложных ионов, так и в виде комплексных соединений минеральных и органических веществ, многие из которых еще не идентифицированы. Химические вещества и элементы (химические параметры) в составе природных вод условно делят на шесть групп: 1) главные ионы (макрокомпоненты) – K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- и CO_3^{2-} ; растворенные газы – кислород, азот, сероводород, диоксид углерода и др.; 2) биогенные вещества – соединения азота, фосфора, железа и кремния; 3) органические вещества – разнообразные органические соединения, относящиеся к органическим кислотам, сложным эфирам, фенолам, гумусовым веществам, азотсодержащим соединениям (белки, аминокислоты, амины) и др.; 4) микроэлементы (микрокомпоненты) – все металлы, кроме главных ионов (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}), а также некоторые другие компоненты, содержащиеся в водах в небольших количествах (например, радиоактивные элементы); 5) загрязняющие вещества – нефтепродукты, фенолы, пестициды, синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ), детергенты и др.



Химические параметры используются для классификации вод по минерализации, составу (преобладанию тех или иных ионов); оценке обеспеченности водных объектов питательными веществами, необходимыми для развития водной флоры и фауны; степени загрязненности воды и ее соответствия требованиям конкретных водопотребителей и водопользователей, выявления источников загрязнения и др.

В гидрохимии широко распространен термин **минерализация воды**, под которым понимают общее содержание в воде всех найденных при анализе минеральных веществ. Существует близкое к минерализации понятие **сумма ионов** (Σ и), т. е. арифметическая сумма всех содержащихся в исследуемой воде ионов в миллиграммах или граммах на литр, концентрация которых больше 0,1 мг/л. Понятие **сумма минеральных** веществ кроме суммы ионов включает недиссоциированные неорганические вещества – SiO_2 , Fe_2O_3 и др.

В океанологии для характеристики минерализации воды пользуются терминами **соленость**, значение которой близко к сумме ионов, и **хлорность**. Под **соленостью** (S ‰) понимается суммарное содержание в граммах твердых минеральных веществ, растворенных в 1 кг морской воды при условии, что все твердые вещества высушены до постоянной массы при 480 °С, органические вещества полностью сожжены, бромиды и иодиды замещены эквивалентной массой хлорида, а все углекислые соли переведены в оксиды.

Хлорность (Cl ‰) – это суммарная масса в граммах галогенидов (хлорид, бромид, иодид, за исключением фторида), содержащихся в 1 кг морской воды, в пересчете на эквивалентное содержание хлорида (по определению Серенсена). М. Кнудсен установил следующую связь между хлорностью и соленостью океанической воды: $S\text{‰} = 0,030 + 1,805 \text{Cl}\text{‰}$. Лаймен и Флеминг с целью устранения условностей в понятии солености пересмотрели соотношение между $S\text{‰}$ и $\text{Cl}\text{‰}$, учли новые атомные массы, выразили оксиды кальция и магния в виде карбонатов, бромиды и иодиды – в виде соответствующих ионов и вывели зависимость суммы главных ионов от хлорности: $\Sigma\text{и}\text{‰} = 0,069 + 1,8112 \text{Cl}\text{‰}$. Значение солености S ‰ отличается от суммы главных ионов ($\Sigma\text{и}\text{‰}$) на 0,16 ‰ (приблизительно на 0,45 ‰). Величина $\Sigma\text{и}\text{‰}$ ближе к истинной солености, чем S ‰.

Щелочную и кислую среду выражают обычно концентрацией водородных ионов, так как их легче определять, чем концентрацию гидроксильных ионов. Если вода не содержит других ионов, то при температуре 22 °С она имеет нейтральную реакцию. В этом случае $\text{pH} = 7$. Если раствор кислый, то $\text{pH} < 7$, если раствор щелочной, $\text{pH} > 7$.

Все изложенное относилось к чистой воде, т. е. к химическому соединению H_2O . Но природные воды являются многокомпонентными системами, в них происходят разнообразные реакции, которые являются дополнительными источниками ионов H^+ и OH^- . Вследствие этого в природных водах pH обычно колеблется в широких пределах. Природные воды в зависимости от pH принято делить на семь групп:

- 1) сильнокислые воды ($\text{pH} < 3$);
- 2) кислые воды ($\text{pH} 3\text{--}5$);
- 3) слабокислые воды ($\text{pH} 5\text{--}6,5$);
- 4) нейтральные воды ($\text{pH} 6,5\text{--}7,5$);
- 5) слабощелочные воды ($\text{pH} 7,5\text{--}8,5$);
- 6) щелочные воды ($\text{pH} 8,5\text{--}9,5$);
- 7) сильнощелочные воды ($\text{pH} > 9,5$).

В природных водах pH зависит от содержания различных форм угольной кислоты, от присутствия органических кислот, газов, микроорганизмов, от гидролиза солей и т. д. Для большинства природных вод pH определяется главным образом соотношением концентраций угольной кислоты и ее ионов.

Природные воды всегда содержат растворенные газы. Наиболее широко распространены в поверхностных водах кислород O_2 и диоксид углерода CO_2 , а в подземных – сероводород H_2S и метан CH_4 . Кроме того, во всех природных водах постоянно присутствует азот N_2 . По распространенности газы можно условно разделить на три группы:

- 1) весьма распространенные, образующие крупные скопления: N_2 , O_2 , CO_2 , CH_4 ;
- 2) менее распространенные, из которых лишь отдельные дают иногда небольшие скопления: H_2 , H_2S , He , Ar , TV (тяжелые углеводородные газы);
- 3) локально распространенные, образующие скопления только в момент формирования: NH_3 , SO_2 , HCl , HF и др. Газы третьей группы вследствие высокой агрессивности быстро вступают в реакции с породами окружающей среды и утрачивают свое значение как газообразные компоненты.

По растворимости газы можно разделить на две группы:

- 1) молекула газа неполярна (азот, кислород, аргон и др.), при растворении в силовом поле у молекул воды возникает индуцированный диполь, способствующий гидратации. Однако поскольку такой дипольный момент незначителен, то гидратная оболочка мала и, следовательно, мала и растворимость газов;
- 2) молекулы газа при растворении взаимодействуют с водой, образуя химические соединения, способные к электролитической диссоциации. Растворимость таких газов (диоксид углерода, сероводород) на 1–2 порядка выше растворимости газов первой группы

Кислород (O_2), являясь мощным окислителем, играет особую роль в формировании химического состава природных вод. Он обладает высокой химической активностью, поэтому в чистом виде в значительном количестве находится лишь в атмосфере. Образуется кислород в результате происходящих в природе процессов фотосинтеза. В земной коре образуется биохимическим путем и проникает из атмосферы. Кислород участвует в биологическом круговороте, который связан с живым веществом. Расходуется на окисление органических веществ, а также в процессе дыхания организмов. Кислород имеет ряд изотопов, среди которых главную роль играют ^{16}O и ^{18}O – тяжелый кислород. Определено, что кислород воздуха более обогащен тяжелым изотопом ^{18}O , чем кислород, выделяющийся при фотосинтезе.

Весьма большое значение имеет растворенный кислород в природных водах, поскольку его присутствие определяет степень аэрированности воды и возможность существования в ней жизни. Его концентрация колеблется в ограниченных пределах (от 0 до 14 мг/л). Наиболее богаты кислородом поверхностные воды, в которых иногда наблюдается



даже перенасыщение этим газом и концентрация достигает 40–50 мг/л. Перенасыщение связано в основном с процессами фотосинтеза при недостаточно интенсивном перемешивании воды.

С увеличением содержания растворенных веществ в воде растворимость кислорода (как и других газов) снижается, так как уменьшается число свободных молекул воды. В частности, при давлении 0,1 мПа и температуре 0 °С растворимость кислорода при солености 15 ‰ составляет 13,2 мг/л, при 35 ‰ – соответственно 11,5 мг/л.

Кислород является потенциалзадающим компонентом, он определяет окислительную обстановку среды. Как сильный окислитель кислород играет важную санитарно-гигиеническую роль, способствуя быстрой минерализации органических остатков.

К биогенным веществам относятся соединения кремния, азота, фосфора и железа. Наиболее важными источниками биогенных веществ являются внутриводоемные процессы, также биогенные вещества поступают с речным стоком, атмосферными осадками, промышленными, хозяйственно-бытовыми и сельскохозяйственными сточными водами.

Биогенные вещества, к которым относятся нитратный (NO_3^-), нитритный (NO_2^-), аммонийный (NH_4^+) ионы, ионы фосфорной кислоты (H_2PO_4^- и HPO_4^{2-}), ионы железа (Fe^{2+} и Fe^{3+}) и кремния (Si^{2+}), обуславливают возможность развития в воде растительных организмов. Соединения азота и фосфора появляются в природных водах главным образом в результате распада органических веществ. Кроме того, существенным источником соединений азота для природных вод являются окислы азота, образующиеся в воздухе при разряде атмосферного электричества. Железо и кремний поступают в воду преимущественно из горных пород.

К микроэлементам относятся те элементы, содержание которых в воде незначительно и не превышает сотых долей миллиграмма на литр. К ним относятся бром (Br), иод (I), медь (Cu), фтор (F), никель (Ni), кобальт (Co) и многие другие. Значение их в жизненных процессах, несмотря на малое содержание в природных водах, очень велико. Так, медь, цинк, иод, кобальт играют важную физиологическую роль в жизни организмов.

Кроме сравнительно простых по своему составу неорганических соединений, находящихся в воде в виде молекул газов и ионов солей, в ней почти всегда присутствуют органические вещества. Значительную часть их в пресных водоемах составляют органические кислоты. Суммарное содержание нелетучих органических кислот может сильно колебаться в отдельных водоемах. Органическое вещество попадает в воду как извне, так и в результате вымывания органических веществ из почв, а также поступления со сточными и промышленными водами. В самих водоемах органическое вещество непрерывно образуется в результате жизнедеятельности водных организмов. Количество органического вещества, продуцируемого в водоемах низшими организмами в течение года, во много раз превышает массу тела таких животных, как рыбы и водные беспозвоночные.

Изменение химического состава воды озер во времени

Химический состав воды озер не остается постоянным по ряду причин: изменение состава и объема воды притоков, температуры воды, перемешивание водных масс и их аэрация при наступлении ледостава, изменение интенсивности биологических процессов, зависящих от температуры и освещения.

Ионный состав озерной воды обуславливается главным образом соответствующими изменениями в составе впадающих притоков, и степень его колебаний в значительной мере зависит от размера озера и его проточности. Если озеро имеет большую массу воды и в него впадают небольшие притоки, то сезонные изменения в составе озерной воды почти незаметны. Наоборот, в небольших проточных озерах, особенно при значительной мощности впадающих притоков, минеральный состав воды сильно изменяется и приближается к составу впадающих в него рек.

Режим растворенных газов в озерах весьма разнообразен, на него оказывает влияние ряд условий, из которых, помимо климатических, особо следует выделить два: размер озера и интенсивность происходящих в нем биологических процессов. В больших и глубоких озерах биологические процессы замедленны, поэтому содержание растворенных газов зависит главным образом от температуры воды. Иной характер носит режим растворенных газов в мелких, хорошо прогреваемых озерах, где интенсивность биологических процессов настолько велика, что роль температуры отходит на второй план.

В летнее время, когда процесс фотосинтеза идет активно, содержание кислорода в поверхностных слоях мелких озер обычно выше нормального. Зимой оно значительно падает за счет сокращения поступления кислорода из атмосферы из-за ледяного покрова и окислительных процессов.

Близки к озерам по своему гидрохимическому режиму водохранилища – искусственные водоемы, образовавшиеся в результате подъема воды на реке после сооружения плотины. Характерной их особенностью является: 1) специфический состав воды первой фазы существования после затопления (затопления); 2) значительное влияние реки на гидрохимический режим; 3) возможность регулирования стока из водохранилища.

Своеобразие первой фазы заключается в том, что при затоплении обширной площади смывается большое количество органических и неорганических продуктов с поверхности почвы, а также в том, что изменяются гидрологические условия (испарение, температура, интенсивность грунтового питания) в связи с переходом от режима реки к режиму озера. Интенсивность и направленность гидрохимических процессов в значительной мере зависят от физико-географических условий. Если водохранилище расположено в зоне избыточного увлажнения и имеется постоянный сток, то изменения будут незначительны. В первый период минерализация несколько повысится за счет вымывания поглощенных почвой ионов, а также за счет усиления испарения, однако последнее обстоятельство сглаживается благодаря аккумуляции паводковых вод. Если же климат сухой, происходят более глубокие изменения химического состава. Увеличение водной поверхности и повышение температуры воды способствуют интенсивному испарению, в результате чего сток из водохранилища может стать лишь периодическим и даже совсем прекратиться. Это создает условия для аккумуляции солей.

В результате затопления площади со сложившимся растительным и почвенным покровом вода водохранилища обогащается органическим веществом и в ней активизируются биологические процессы, чему способствует и большая



прогреваемость поверхностных слоев воды. Это обстоятельство отражается на содержании газов. Уменьшается количество кислорода, а окиси углерода увеличивается и, как следствие, усиливаются окислительные процессы. В поверхностных слоях при наличии фотосинтеза часто наблюдается полное исчезновение CO_2 и перенасыщение воды кислородом, и, наоборот, в глубоких слоях содержание кислорода может резко падать. Количество биогенных элементов в течение года и суток сильно колеблется.

Гидрохимический режим водохранилищ зависит от степени их проточности. При малой проточности он приближается к режиму непроточных водоемов, а при резко выраженной проточности – к режиму водотоков. Гидрохимический режим прудов, используемых для целей рыбоводства, отличается от режима других водоемов. Применение удобрений и кормление рыбы приводят к повышению активной реакции воды и насыщению ее кислородом в дневное время. Изменяются физические свойства воды: возрастает ее цветность, снижается прозрачность, увеличивается окисляемость. Резкие колебания ряда гидрохимических показателей требуют постоянного контроля за качеством воды.

Факторы, определяющие химический состав природных вод

Природные воды, являющиеся носителями вещества и энергии, выступают в качестве наиболее динамичного агента, связывающего природные объекты основных географических оболочек Земли – атмосферы, литосферы, биосферы. При этом поверхность суши является зоной, характеризующейся наивысшими концентрациями вещества и солнечной энергии, наибольшей интенсивностью биогенных процессов, сферой активной хозяйственной деятельности человека. Все это порождает огромное разнообразие условий, факторов, процессов, формирующих химический состав и тип природных вод.

Среди факторов, определяющих формирование химического состава природных вод, следует различать главные и второстепенные, а также прямые и косвенные. Прямыми называются такие факторы, которые непосредственно влияют на состав воды (почвы, горные породы); к косвенным относятся те факторы, которые действуют опосредованно, т. е. через посредство других (прямых) факторов. К главным факторам относятся те, которые определяют состав вод, т. е. способствуют формированию вод конкретного гидрохимического типа (хлоридного, сульфатного и т. д.). Второстепенные же факторы способствуют появлению в воде компонентов, придающих конкретному типу воды некоторые особенности, но тип воды при этом не меняется.

По характеру воздействия факторы, определяющие формирование химического состава природных вод, целесообразно разделить на следующие группы:

- 1) физико-географические (рельеф, климат, испарение, выветривание, почвенный покров);
- 2) геологические (состав горных пород, тектоническое строение, гидрогеологические условия);
- 3) физико-химические (химические свойства элементов, кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные условия, смешение вод и катионный обмен);
- 4) биологические (деятельность растений и живых организмов);
- 5) искусственные, или антропогенные (факторы, связанные с деятельностью человека).

Состав природной воды определяет предшествующая ему история, т. е. путь, совершенный водой в процессе круговорота. Количество и состав растворенных в воде веществ зависят от тех веществ, с которыми она соприкасалась и взаимодействовала, и от условий, в которых происходило это взаимодействие. Основное преобразование воды начинается после ее выпадения на земную поверхность. Просачиваясь через растительность и почву, вода обогащается солями и органическими веществами, меняет свой газовый состав. Фильтруясь через подстилающие горные породы, вода продолжает трансформировать свой состав. Дальнейшее преобразование химического состава воды зависит от того, куда она, в конечном счете, попадает – в реки, озера, водохранилища, моря или в более глубокие слои земли.

Характер формирования природных вод зависит от сочетания и последовательности проявления указанных факторов. Их роль для поверхностных и подземных вод неодинакова. Например, физико-географические и биологические факторы в наибольшей степени влияют на состав поверхностных вод и являются второстепенными при формировании подземных вод.

Химическое воздействие, оказываемое на процессы формирования природных вод в антропогенных условиях, заключается в поступлении в гидросферу соединений и элементов, чуждых природным водам. К таким соединениям относятся, в частности, пестициды, СПАВ, некоторые органические соединения, тяжелые металлы и др. Сточные воды промышленных предприятий и хозяйственно-бытовые сбросы иногда содержат, кроме указанных веществ, другие группы соединений. Они часто включают полисахариды, насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты, гумусовые вещества, жиры и масла, углеводы, белки, витамины, детергенты, азотсодержащие соединения (нитраты, нитриты, аммоний, аммиак) и др.

Заметную роль в изменении химического состава вод под влиянием антропогенных факторов играют микроэлементы. Установлено, что в природные воды может попасть более 30 различных микроэлементов за счет хозяйственной деятельности. Из них наибольшей подвижностью обладают элементы группы молибдена, селена, урана и ванадия, если они присутствуют в виде оксидов. Подвижность многих микроэлементов зависит от pH (особенно группы ртути, кобальта, меди, никеля, серебра и урана). Например, в кислой среде высокой подвижностью характеризуются Mo, V, U, Se, Sr, Zn, Cu, Co, Ni, Hg, As, Cd и другие, в щелочной и нейтральной – Mg, F, Ra. В нейтральной среде очень низка подвижность таких элементов, как Al, Ti, Sn, Fe, Cr, Zn, Cu, Co, Ni, Hg, Ag и др. Микроэлементы естественного и антропогенного происхождения смешиваются. Поэтому зачастую бывает трудно в валовом содержании микроэлементов в воде и донных отложениях выделить долю элементов антропогенного генезиса. Подобные методы практически не разработаны. Имеются отдельные попытки использовать для этой цели изотопный анализ (на основании эффектов фракционирования стабильных изотопов некоторых элементов).



Лекция 6 Классификация вод

Классификация вод по их химическому составу

К настоящему времени опубликовано несколько десятков классификаций природных вод, основанных на различных принципах и имеющих разное практическое применение. Всеобъемлющей универсальной классификации пока не существует. К наиболее популярным и чаще употребляемым относятся классификации Ч. Пальмера, С. А. Щукарева, Н. И. Толстихина, В. А. Сулина, О. А. Алекина. Для минеральных вод раньше применяли классификацию В. А. Александрова, в настоящее время – В. В. Иванова и Г. А. Невраева. Для рассолов используется классификация М. Г. Валяшко.

Для поверхностных вод более приемлемой является классификация О. А. Алекина. Достаточно просты и нашли наибольшее практическое применение три классификации – О. А. Алекина, В. А. Сулина и М. Г. Валяшко. Они учитывают только главные анионы (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-) и катионы (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), присутствующие в природных водах.

Разнообразие химического состава природных вод вынуждает тем или иным образом систематизировать их. Имеется немало классификаций природных вод по их химическому составу. В основу их положены различные признаки. Так, в одной из первых воды классифицировались по присутствующим в них солям; в другой – по наличию какого-либо специфического фактора, придающего воде характерные свойства, как, например, H_2S , Fe, большое количество CO_2 и т. п. Название воды в этом случае получают по специфическим ингредиентам: сероводородные, железистые, углекислые и т. п. Предложены классификации и по величине минерализации, т. е. по общему количеству минеральных веществ.

В гидрохимических исследованиях по рыбоводству и гидробиологии наибольшее распространение получила классификация природных вод, предложенная О. А. Алекиным. Она сочетает принцип деления по преобладающим ионам и их соотношению. Все природные воды по преобладающему аниону представлены тремя классами: гидрокарбонатные и карбонатные (HCO_3^- и CO_3^{2-}), сульфатные (SO_4^{2-}), хлоридные (Cl^-). Выделенные классы отражают гидрохимические особенности воды. К гидрокарбонатным относится большая часть маломинерализованных вод – рек, озер, водохранилищ, прудов; к классу хлоридных – прежде всего, воды океана, морей, лиманов. Уровень минерализации обычно высокий. Воды сульфатного класса по распространению и минерализации являются промежуточными между карбонатными и хлоридными. Это озера и реки с повышенной минерализацией. Каждый класс по преобладающему катиону подразделяется на три группы: кальциевую, магниевую и натриевую, а каждая группа, в свою очередь, – на три типа, определяемых соотношением ионов. Первый тип характеризуется соотношением $\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$. Воды чаще всего минерализованы. Второй тип – $\text{HCO}_3^- < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} < \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$. Большинство рек, озер и подземных вод имеют малую и умеренную минерализацию. Третий тип – $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$. Это воды океана, морей, лиманов и сильно минерализованные подземные воды. Четвертый тип – $\text{HCO}_3^- = 0$, т. е. воды кислые. Поэтому в класс карбонатных вод этот тип не входит, а находится только в сульфатном и хлоридном классах, в группах Ca^{2+} и Mg^{2+} . В данной классификации существуют символы: для класса – по названию соответствующего аниона (С, S, Cl), группа обозначается своим химическим символом в виде степени к символу класса. Принадлежность к типу изображается римской цифрой внизу около символа. Например: C_{CaII} – этот символ характеризует воду как гидрокарбонатно-кальциевую второго типа.

Классификация О. А. Алекина (рис. 1) в своей основе содержит два принципа: преобладающих ионов и соотношений между ионами. О. А. Алекин преобладающими считает ионы с наибольшим относительным содержанием (в процентах) в пересчете на количество вещества эквивалента. Все природные воды по преобладающему аниону делятся на три класса: 1) гидрокарбонатные; 2) сульфатные; 3) хлоридные. Как указывает О. А. Алекин, выделенные три класса дают в общих чертах гидрохимический облик воды. К гидрокарбонатному классу относится большая часть маломинерализованных вод рек, озер и некоторые подземные воды. К классу хлоридных вод относятся преимущественно высокоминерализованные воды океана, морей, соляных озер, подземные воды закрытых структур и пр. Воды сульфатного класса по распространенности и значению минерализации являются промежуточными между гидрокарбонатными и хлоридными водами. Генетически они связаны с различными осадочными породами. Каждый класс делится О. А. Алекиным по преобладающему катиону на три группы вод: кальциевую, магниевую и натриевую. Каждая группа, в свою очередь, подразделена на четыре типа вод, определяемых соотношением между ионами в эквивалентах.

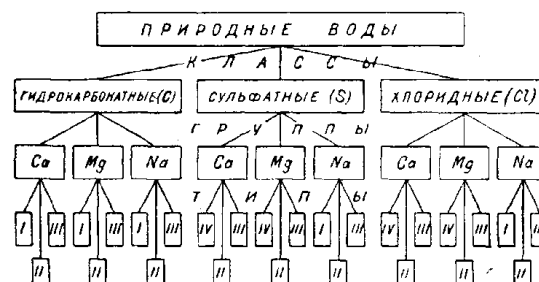


Рис. 1. Классификация природных вод по химическому составу по О. А. Алекину



Классификация по минерализации

Под минерализацией воды понимают количество растворенных в ней минеральных веществ. Выражают это количество в виде или общей минерализации, или сухого остатка, или плотности. Общая минерализация представляет собой сумму компонентов минеральных веществ, найденную анализом; сухой остаток получают путем выпаривания определенного объема воды, высушивания и взвешивания остатка. Общую минерализацию и сухой остаток выражают для пресных и солоноватых вод в миллиграммах или граммах на 1 л, для рассолов – в граммах на 1 л или в граммах на 1 кг (‰). В настоящее время среди исследователей нет единого мнения по вопросу о принципах подразделения природных вод по минерализации. Граничные значения степени минерализации вод обосновываются либо с теоретических позиций, либо на основании региональных исследований, либо с учетом практического значения воды. Общепринятым является только значение минерализации, характеризующее границу пресных вод, – 1 г/л; оно присутствует во всех классификациях. Разошлись мнения по вопросу об одном из весьма важных рубежей – между рассолами и солеными водами: В. И. Вернадский считал таковым 50 ‰, М. Г. Валяшко, И. Е. Зайцев – 35 ‰.

В классификации вод по величине их минерализации, т. е. суммы найденных в воде ионов, округляя различные существующие пределы, можно наметить следующее деление вод, г/кг:

пресные.....	1,0 ‰
солоноватые.....	1–25 ‰
воды с морской соленостью.....	25–50 ‰
воды соленые (с соленостью выше морской)....	выше 50 ‰

Обоснованным представляется принцип классификации природных вод по минерализации путем установления условных значений минерализации – «узлов», которые определяют по миграционным кривым, отражающим связь содержания главных ионов химического состава воды с минерализацией. На пересечении кривых (т. е. в узлах) химический состав «перестраивается» по преобладающим главным компонентам. По данным М. Г. Валяшко, при граничном значении 1000 мг/л преобладающими вместо карбонатных ионов становятся сульфатные ионы и вместо ионов кальция – ионы натрия, а при граничном значении 10 ‰ – вместо сульфатных ионов – хлоридные. Следовательно, миграционные кривые позволяют разделить пресные, солоноватые и соленые воды и выделить в них определенные группы.

Для рассолов обоснование граничных значений минерализации с теоретических позиций заключается в выделении тех градаций минерализации, которые соответствуют интервалам изменений в ионном составе воды, происходящих в связи с физико-химическими превращениями и со сменой одних равновесных систем другими. Равновесные системы выявлены экспериментально при выпаривании морских вод в лабораторных и полевых условиях.

Рассолы, по И. Е. Зайцеву, охватывают пять подгрупп: очень слабые рассолы отвечают первой стадии сгущения океанической воды, когда из нее начинает выпадать доломит; слабые рассолы – верхний предел примерно соответствует садке гипса из океанической воды; крепкие рассолы отвечают стадии сгущения океанической воды, когда из нее (близ верхнего предела) осаждается галит; весьма крепкие рассолы характеризуются такой степенью сгущения, когда происходит осадка карналлита; сверхкрепкие рассолы представляют собой маточную рапу после выпадения из нее карналлита.

Разделение рассолов на подгруппы почти во всех современных классификациях производится именно по этому принципу. Примером выделения подгрупп в пресных и соленых водах на основании региональных исследований и использования природных вод в практических целях является дробная классификация Н. И. Толстихина. Сверхпресным водам, по Н. И. Толстихину, отвечают снег и льды Антарктиды; весьма пресным – атмосферные осадки; к очень пресным относится вода озер Байкал, Ладожского, грунтовые воды тундры, высоких гор; особо пресными являются грунтовые воды лесов, средних гор; умеренно пресными – грунтовые воды лесостепи, низких гор; пресноватыми – грунтовые воды степи.

Соленые воды разбиты на подгруппы по следующим признакам:

- слабосоленые – питьевые по необходимости, минеральные питьевые;
- среднесолоноватые – водопойные;
- сильносоленые – водопойные по необходимости;
- слабосоленые – нижняя граница (25 ‰) обоснована тем, что при данной минерализации температура замерзания и температура максимальной плотности равны между собой;
- умеренно соленые – вода опресненных морей;
- нормально соленые – вода Мирового океана.

В рассолах выделена подгруппа крепкосоленых вод, или очень слабых рассолов, соответствующая минерализации воды некоторых осолоненных морей аридных областей.



Лекция 7 Гидрохимия рек

По данным М. И. Львовича (1986 г.), из общего объема гидросферы, составляющего примерно 1,5 млрд. км², на долю поверхностных пресных вод приходится около 360 000 км³ (0,25 %). Единоновременный объем русловых речных вод составляет около 1200 км³ (менее 0,0001 %). Благодаря круговороту русловые речные воды ежегодно воспроизводят в 33 раза большее количество воды, в результате чего общий речной сток с суши в океан равен 38 830 км³ (или 44 230 км³ с учетом стока с полярных ледников и притока подземных вод непосредственно в океан). Главной особенностью речных вод является исключительно высокая (после атмосферной влаги) активность водообмена. Русловые речные воды сменяются в среднем каждые 11 дней, что определяет их быструю возобновляемость (для сравнения: активность водообмена океана и подземных грунтовых вод составляет соответственно 3000 и 5000 лет).

К основным особенностям рек, от которых зависят химический состав речной воды и ее гидрохимический режим, О. А. Алекин относит: 1) быструю смену воды в русле, в результате чего она взаимодействует с породами ограниченное время и испаряется незначительно; 2) формирование состава воды в самых поверхностных слоях земной коры; 3) сильную зависимость водного режима рек от климатических и погодных условий; 4) хорошее взаимодействие воды с атмосферой; 5) интенсивное воздействие на воду растительных и животных организмов. По указанным причинам речные воды отличаются малой минерализацией, быстрой изменчивостью состава под воздействием гидрометеорологических условий и постоянным присутствием в воде газов атмосферного происхождения.

В естественных условиях (при отсутствии в водосборном бассейне сильно растворимых минералов, болот, торфяников, различных антропогенных воздействий) речные воды являются пресными и служат одним из основных источников питьевого водоснабжения населения. Приведенные выше особенности гидрохимического режима речных вод характеризуют условия их преобразования непосредственно в русле. Однако фактически формирование состава вод рек зависит не только от процессов, протекающих в самой реке, но в значительной мере и от процессов, совершающихся на водосборной площади, например, от специфических условий формирования поступающих в реку поверхностных или грунтовых вод. Поэтому рассмотрение гидрохимии речных вод начнем с описания процессов, которые формируют состав поверхностных вод на водосборе.

К особенностям химического состава воды рек относятся:

1) проточность и связанная с этим быстрая смена воды, в результате чего она непродолжительное время воздействует на породы;

2) воды рек при своем формировании соприкасаются преимущественно с хорошо перемытыми породами, которые содержат мало растворимых солей;

3) питание реки происходит главным образом за счет атмосферных осадков, и поэтому химический состав воды находится в большой зависимости от гидрометеорологических условий.

Все это является причиной того, что воды рек содержат обычно мало растворимых солей.

По величине минерализации (мг/л) воды рек делят на следующие четыре ступени: 1) малой минерализации (до 200); 2) средней минерализации (200–500); 3) повышенной минерализации (500–1000); 4) высокоминерализованные (свыше 1000). Большинство рек имеет малую и среднюю величину минерализации. Химический состав воды рек качественно более или менее однообразен и представлен в основном следующими ионами: Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺. Однако соотношение этих ионов весьма различно. Следует отметить, что химический состав рек, как в отношении общей минерализации воды, так и по соотношению ионов, по сравнению с другими водоемами в высшей степени динамичен. Его легкая изменчивость во времени зависит от характера питания реки, которое за счет воздействия атмосферных осадков и сравнительно небольшой массы воды не является постоянным в течение года.

Различают два основных вида питания рек – поверхностное и грунтовое. Оба эти источника питания существенно различаются по составу вносимой в реку воды. Почвенный сток, так же как и другие виды поверхностного питания, мало обогащает воду рек солями. Величина минерализации в значительной степени зависит от того, какой период предшествовал выпадению осадков – засушливый или дождливый. В противоположность поверхностному стоку подземные воды, питающие реку, значительно более минерализованы.

Доля участия того или иного вида питания реки неодинакова в течение года, и это обстоятельство определяет сезонный характер химического состава воды реки и его непрерывное изменение во времени.

В период паводков, происходящих как за счет талых вод, так и за счет дождей, минерализация воды является минимальной, а в междупаводковый период она достигает наибольшего уровня. Многое зависит и от величины реки. Так, в Волге, имеющей обширный водосбор, при выпадении осадков в летний период состав воды изменяется незначительно; в малых реках он менее стабилен. В течение года меняется не только общее содержание ионов в воде, но и их соотношение. Для большинства рек средних широт характерно преобладание в течение всего года HCO₃⁻ и Ca²⁺, но в зимний период и межень наблюдается повышение относительного содержания ионов SO₄²⁻ и Cl⁻ по сравнению с HCO₃⁻ и Mg²⁺ по сравнению с Ca²⁺. Это является следствием увеличения подземного притока в общем питании реки.

Своеобразен гидрохимический режим рек, вытекающих из больших и глубоких озер. За счет регулирующего действия большой водной массы их химический состав остается практически постоянным в течение года и несколько уступает по минерализации большинству выпадающих в озеро притоков.

Колебания содержания некоторых гидрохимических ингредиентов в реке (растворенные газы и pH) происходят не только благодаря изменению характера питания, но и под влиянием некоторых других условий, из которых особое значение имеют температура, интенсивность солнечной радиации и биохимические процессы.

Состав воды реки неоднороден на всем ее протяжении, что связано с впадением притоков, характером питания реки, процессами, совершающимися в русле, взаимодействием реки с породами, составляющими ее ложе, испарениями и осадками. Это явление особенно характерно для рек, имеющих большую длину и протекающих по районам, различающимся по географическим условиям и геологическому строению почв.



Лекция 8.

Гидрохимия озер, прудов, водохранилищ

Главная особенность водоемов – способность в большей или меньшей степени накапливать вещества. По своему положению в рельефе суши и в системе материкового стока водоемы являются аккумуляторами минеральных и органических веществ, циркулирующих в пределах водосбора. Все изменения, происходящие на водосборе, отражаются на процессах накопления веществ в воде этих природных объектов. Рассмотрим особенности формирования химического состава воды озер.

Основным фактором, определяющим минерализацию и химический состав воды озера, является степень его проточности. По этому признаку озера делятся на три типа: 1) проточные – в них осуществляются приток и отток воды поверхностным и подземным путями; 2) бессточные – в них имеет место только приток, а отток или отсутствует, или играет очень малую роль в водном балансе; 3) промежуточный тип (временно сточные) – отток происходит лишь в отдельные сезоны года (например, весной), в остальное время озера являются бессточными.

Озера первого типа характерны для зоны избыточного увлажнения. Поскольку эти озера имеют сток, средняя минерализация их вод невелика и близка к средней минерализации их притоков.

Озера второго типа формируются в засушливых климатических условиях. Длительное пребывание воды в озере при наличии сильного испарения способствует повышению ее минерализации, что, в свою очередь, влечет за собой ряд процессов, изменяющих состав воды. Ведущая роль при этом принадлежит минералообразованию. В результате выпадения солей состав воды озера радикально меняется.

Озера третьего типа, как и предыдущих, распространены в зоне недостаточного увлажнения. В озере с периодическим стоком часть солей, вносимых притоком, выносятся. Непрерывного накопления солей в таком озере не происходит, так как с повышением минерализации воды озера растет и минерализация стока из него; в результате в системе приток – озеро – сток устанавливается некоторое равновесие, определяющее минерализацию воды озера, которая выше минерализации воды притоков.

Важной характеристикой озер первого и второго типов является степень их проточности, которая может быть выражена отношением объема водной массы (Q) к притоку воды (K). При больших значениях Q/V состав воды озера меняется незначительно по сравнению с изменением состава воды притоков. Если же это отношение невелико, колебания ионного состава озерных вод могут быть заметными. Такие особенности свойственны малым озерам, имеющим большую проточность. Минерализация воды озер, в отличие от воды рек, меняется в очень широких пределах. Встречаются озера с весьма пресной водой, имеющей минерализацию несколько десятков миллиграммов на литр, и озера, вода которых по насыщению солями представляет собой крепкий рассол с минерализацией до 300–350 ‰ (соляные озера).

Проточные озера являются пресными, временно сточные – солоноватыми и бессточные – соляными. Соляные озера распространены обычно в засушливом климате, но, как исключение, встречаются и в районах достаточного увлажнения, где их появление обусловлено присутствием в недрах залежей соли. О. А. Алейкин делит озера по минерализации воды на пресные (до 1 ‰), солоноватые (до 25 ‰), соляные (свыше 25 ‰). Озера имеют неодинаковую минерализацию, что во многом определяется наличием или отсутствием стока. Как правило, химический состав воды озер, имеющих сток, тесно связан с составом воды притоков и подземных вод, питающих озеро. Так же, как и в реках, преобладающими ионами здесь являются HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} и в меньшей степени – SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , K^+ . Абсолютное содержание биогенных элементов в воде озер невелико и практически мало влияет на величину общей минерализации. Однако в ряде случаев химический состав воды озер может значительно отличаться от состава речной воды. Обусловлено это особенностью озера как водоема. Для химического состава воды и всего гидрохимического режима озера существенное значение имеют его размеры – площадь, глубина и объем. В больших озерах, аккумулирующих мало-минерализованные паводковые воды, чаще всего минерализация бывает меньше, чем в небольших. Они слабее подвержены и сезонным колебаниям ионного состава, в то время как в малых озерах, особенно при большой проточности, ионный режим в значительной мере напоминает режим, свойственный рекам. Кроме того, от размера озера зависит прогреваемость воды, что, в свою очередь, определяет интенсивность биологических процессов. В малых, хорошо прогреваемых озерах с умеренной минерализацией и достаточным количеством питательных солей создаются оптимальные условия для развития живых организмов, и их гидрохимический режим в сильной степени связан с протекающими в них биологическими процессами (биологическим фактором), тогда как в больших озерах и озерах с высоким содержанием солей основными факторами являются физические и физико-химические процессы.

Большое влияние на химический состав воды оказывает величина стока. Он создается в том случае, если озеро находится в зоне избыточного увлажнения и объем притока в озеро превышает испарение с его поверхности. Минерализация воды при этом обычно составляет не более 200–300 мг/л. При превышении испарения над притоком, что наблюдается в условиях недостаточного увлажнения, сток отсутствует и в озере происходит аккумуляция солей, вносимых притоками. Величина минерализации воды будет зависеть от интенсивности испарения, соотношения объема притока и размера озера, состава воды притока.

Промежуточное положение занимают озера со стоком в отдельные сезоны года, обычно во время половодья. Соли в таких озерах не накапливаются, так как с повышением минерализации воды озера растет и минерализация стока из него и устанавливается некоторое равновесие. Таким образом, озера, в зависимости от наличия у них стока, подразде-



ляются на имеющие сток пресные, бессточные соленые и озера с периодическим стоком, характеризующиеся средними величинами минерализации.

Химический состав воды в отдельных частях и на разных глубинах озера неодинаков. Причинами этого могут быть, с одной стороны, различие между составом воды впадающих притоков, а с другой стороны, физические, химические и биологические процессы, происходящие в водной массе самого озера. В больших и глубоких озерах подобная неоднородность выражена менее четко. Еще большая неоднородность в химическом составе воды, особенно в содержании газов, проявляется на разных глубинах. Это связано с температурой, а следовательно, и растворимостью газов, а также с интенсивностью процессов, обуславливающих появление и потребление кислорода и окиси углерода.

Существуют и комплексные классификации озер, основанные и на морфометрических данных, и на связях озер с другими озерами и бассейнами, что, несомненно, сказывается на биологии озер. Таковой явилась классификация М. М. Кожова (1950) озер Восточной Сибири. Выглядит она таким образом.

Группа 1. Озера-пруды с глубиной 1–2 м.

Подгруппа 1. Озера-пруды со слабым и непостоянным или лишь слегка фильтрующим стоком. Характерны недостаток кислорода зимой, сплошное зарастание водными растениями летом. Летом очень обилен зообентос. Наиболее распространены караси.

Подгруппа 2. Озера-пруды проточные. Хорошо выражен круглогодичный поверхностный сток. Также сильно застают водными растениями, бентос и планктон обильны. Это привлекает рыб (плотву, окуней и других) из соседних озер. Зимой они откочевывают в реки, так как эти озера промерзают, и газовый режим ухудшается. Постоянными жителями таких озер остаются караси.

Группа 2. Мелководные озера с выраженной пелагической зоной (средняя глубина до 5 м).

Подгруппа 1. Слобопроточные озера. Слабый поверхностный или подземный сток. Дефицит кислорода. Фитобентос довольно обилен. Много бокоплавов, из рыб обычны карась, плотва, окунь.

Подгруппа 2. Проточные озера. Хорошо выражен круглогодичный поверхностный сток, замороз не бывает. Зообентос обилен, представляя хорошую кормовую базу для рыб (сорога, окунь, щука).

Группа 3. Озера средней глубины (10–15 м).

Подгруппа 1. Слабопроточные озера. Глубокие, но имеющие только подземный или слабый поверхностный сток. Фитобентос беден. В придонных слоях наблюдается дефицит кислорода. Литоральный зообентос богат численно, но беден видами. Из рыб встречаются сорога, окунь, щука, карась.

Подгруппа 2. Озера проточные. Сток хорошо выражен. Бентос беден, поставляет пищу таким рыбам, как сорога, окунь, язь, ряпушка, сиг.

Группа 4. Глубокие озера (средняя глубина более 15 м). Как правило, сильнопроточные озера. Фитобентос, зообентос, планктон бедны. Преобладающие рыбы – ленок, таймень, налим, сиг, хариус. Ионный состав воды озер характеризуется неоднородностью как по акватории, так и по глубине. Степень этой неоднородности определяется, по О. А. Алейкину, следующими основными условиями:

1) соотношением между объемом озера и водоносностью притоков. В большом озере, объем которого во много раз превышает объем притоков, вода в основной своей массе достаточно перемешана и неоднородность состава может быть заметна лишь в приустьевых участках. Например, в Ладожском озере неоднородность состава заметна лишь в южной части озера, где впадают реки Волхов и Сясь, состав воды которых отличается от состава озерной воды;

2) различием в минерализации воды. Например, при штилевой погоде пресная вода р. Джергалан, впадающей в восточную часть оз. Иссык-Куль, вследствие большой разности между значениями минерализации своей воды и воды озера (5,8 ‰) растекается по поверхности Джергаланского залива, создавая резкую неоднородность в составе воды вблизи поверхности (в слое 1–2 м), а также контраст по сравнению с составом водной массы озера;

3) различием значений температуры озерных вод и вод притоков. Примером может служить послонное распределение воды в оз. Байкал в месте впадения в него р. Селенги;

4) формой озера. Вытянутая форма озера и наличие обособленных плесов способствуют неоднородности в составе воды. В качестве примера можно привести солоноватое оз. Балхаш.

Неодинаковый характер биохимических процессов в течение года на разных глубинах озера создает вертикальную гидрохимическую зональность, или стратификацию. Наиболее отчетливо она устанавливается в малых озерах. В крупных из-за сильного перемешивания воды, меньшего прогревания и сравнительно небольшой заселенности организмами биологические реакции протекают менее интенсивно. Гидрохимическая стратификация может наблюдаться для ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} .

Летом в верхнем слое воды озера в процессе фотосинтеза потребляется большое количество CO_2 . Уменьшение концентрации CO_2 создает щелочную реакцию и сдвиг карбонатного равновесия в сторону образования ионов CO_3^{2-} за счет уменьшения концентрации ионов HCO_3^- . В придонных частях озера идет микробиологическое разложение органических остатков с выделением CO_2 , что приводит к понижению pH и сдвигу карбонатного равновесия в сторону образования HCO_3^- . Нередко наблюдается четкая стратификация озерной воды по содержанию ионов железа. Железо вносится в озеро речными водами в двухвалентной форме (Fe^{2+}). У поверхности озера оно окисляется до трехвалентного (Fe^{3+}) и оседает на дно в виде гидроксида. Здесь в условиях восстановительной среды и высокого содержания CO_2 и HCO_3^- Fe^{3+} вновь переходит в Fe^{2+} и растворяется в воде. В результате у поверхности озера концентрация железа уменьшается почти до нуля, тогда как в придонных слоях она может достигать 30–40 мг/л.

Вертикальная дифференциация озерной воды отмечается по содержанию азотистых соединений (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-). Вносимые в озеро азотистые соединения в форме ионов NO_3^- потребляются обитающим в верхнем слое фитопланк-



тоном. Растения усваивают также азот воздуха, который идет на построение белкового вещества самих организмов. После отмирания организмов их остатки опускаются на дно, где в условиях анаэробной среды подвергаются разложению с образованием NH_4^+ и частично NO_2^- . Таким образом, в летний период концентрация азотистых соединений в поверхностном слое воды приближается к нулю, а в нижних слоях иногда составляет десятки миллиграммов на 1 л.

Сформировавшаяся в летнее время гидрохимическая стратификация зимой полностью исчезает. Зимой под ледяным покровом фотосинтез практически прекращается, что коренным образом изменяет газовый режим озерной воды. Прекращается и поступление кислорода из атмосферы. Вследствие расходования кислорода на дыхание и другие окислительные процессы подо льдом создаются восстановительные условия. Концентрация CO_2 , наоборот, с глубиной непрерывно увеличивается. Вследствие высокой минерализации белка и других органических соединений в озерной воде накапливаются H_2S , CH_4 , NH_4^+ , что еще более усиливает восстановительный характер среды. Отсутствие кислорода и наличие вредных для живых организмов веществ (H_2S , CH_4 и др.) нередко приводят к гибели рыб под ледяным покровом. Наиболее четко выражена вертикальная стратификация по температуре и химическому составу в небольших озерах с грунтовым питанием.

Биогенные и органические вещества создаются как в самом озере (автохтонные), так и привносятся в него притоками (аллохтонные). Количество и состав органических и биогенных веществ, растворенных в озерной воде, зависят от ряда факторов. К ним относятся физико-географические условия водосборного бассейна озера, ионный состав воды озера и биологическая продуктивность, морфологические характеристики озера (глубина, объем), ионный состав воды притоков, а также состав органических и биогенных веществ, вносимых притоками.

По-другому протекают процессы в озерах, расположенных в лесной и лесостепной зоне. Притоки этих озер богаты биогенными и минеральными веществами и бедны гумусом. При умеренной глубине и хорошем прогревании воды в этих озерах создаются благоприятные условия для развития планктона. В таких озерах интенсивно протекают процессы создания и разрушения органического вещества, и поэтому их воды обогащены различными растворимыми соединениями органического происхождения.

Естественным процессом эволюции водных объектов является их евтрофирование, которое характеризуется повышением биологической продуктивности в результате накопления в воде биогенных элементов. Однако под воздействием хозяйственной деятельности этот естественный процесс приобретает специфические черты, становится антропогенным. Резко возрастают скорость и интенсивность повышения продуктивности экосистем. Так, если в естественных условиях процесс евтрофирования какого-либо озера протекает за 1000 лет и более, то в результате антропогенного воздействия это может произойти в сто и даже тысячу раз быстрее (И. С. Коплан-Дикс, В. Л. Алексеев). Такой крупный водоем, как оз. Эри, перешел из олиготрофного в евтрофное состояния всего за 20–25 лет. Развитие процесса евтрофирования приводит ко многим неблагоприятным последствиям с точки зрения водопользования и водопотребления (развитие «цветения» и ухудшение качества воды, появление анаэробных зон, нарушение структуры биоценозов и исчезновение многих видов гидробионтов, в том числе ценных промысловых рыб). По мнению Л. Л. Россолимо, среди множества элементов, влияющих на процесс евтрофирования (азот, кислород, углерод, водород, сера, кальций, калий, хлор, железо, марганец, кремний и др.), для водоемов умеренной зоны решающую роль играет фосфор.

Если отношение содержания общего азота N к содержанию общего фосфора P меньше 10, то первичная продукция фитопланктона лимитируется азотом, при $\text{N/P} > 17$ – фосфором, при $\text{N/P} = 10-17$ – азотом и фосфором одновременно. Отношение общего азота к общему фосфору в водоеме указывает на степень евтрофирования его водной экосистемы. Для сильно гумифицированных внутренних водоемов отношение N/P равно 100 и более; для самых чистых олиготрофных и мезотрофных озер – 30–40; для евтрофных водоемов, находящихся под очевидным антропогенным воздействием, – 15–25; для гипертрофных водоемов – 12–18 (в отдельных случаях 3–5). В грунтовом стоке N/P равно 200 и более; в стоке с лесных территорий – 150–200; в ручьях, дренирующих распаханную территорию, – 7–8; в сточных водах животноводческих хозяйств и городов – 3–8 (О. А. Алекин).



Лекция 9.

Методы отбора проб, консервации, хранения и анализа проб

Объем гидрохимических работ, проводимых на том или ином водоеме, неодинаков. Тип анализа воды, т. е. перечень необходимых определений, выбирается в соответствии с назначением анализа. В настоящее время при проведении контроля за рыбоводными процессами, а также при проектно-исследовательских работах, связанных со строительством новых прудов и водохранилищ, чаще всего производятся три типа анализов воды.

I тип. Газовый анализ: физические свойства, O_2 , CO_2 , pH, H_2S (если предполагается его присутствие).

II тип. Сокращенный общий анализ: физические свойства, O_2 , CO_2 , pH, щелочность, карбонатная жесткость, окисляемость, железо общее.

III тип. Полный общий анализ: физические свойства (температура, цвет, прозрачность, запах и вкус), O_2 , CO_2 , pH, щелочность, карбонатная и общая жесткость, окисляемость натуральной и фильтрованной воды, азот альбуминоидный, аммиак солевой, азотистая кислота, азотная кислота, фосфаты, кальций, магний, железо закисное, окисное и общее, сульфаты, хлориды.

Во многих случаях регулярный контроль за качеством воды ограничивается определением растворенных газов. Частота взятия проб воды на газовый анализ устанавливается в зависимости от задач, которые ставятся перед исследователем, а также от типа водоема и его размеров. Так, на нерестовых прудах пробы воды рекомендуется брать ежедневно, в зимовальных прудах – раз в 5–10 дней, а иногда и чаще, если газовый режим неудовлетворителен.

Для получения общей характеристики качества воды к I типу анализа добавляется определение щелочности, карбонатной жесткости и окисляемости воды. Выполнение этих определений позволяет охарактеризовать содержание целого комплекса веществ или интенсивность происходящих биологических процессов. Наконец, полная характеристика воды может быть получена на основании проведения общего анализа воды (III тип).

Особое внимание следует обращать на отбор пробы воды, являющийся важной частью анализа и необходимым условием правильности полученных результатов исследования. Ошибки, возникшие вследствие неправильного отбора пробы, в дальнейшем исправить нельзя. Условия, которые нужно соблюдать при отборе пробы, настолько разнообразны, что нельзя дать подробных рекомендаций для всех случаев и в соответствии со всеми требованиями. Поэтому приводим лишь общие принципы:

1. Проба воды для анализа должна быть типичной для условий места ее взятия.

2. Отбирать пробы, хранить их, производить транспортировку и обращаться с ними следует так, чтобы содержание определяемых компонентов воды и ее свойства не изменились.

3. Объем пробы должен быть достаточным и соответствовать применяемой методике анализа.

Место для отбора пробы выбирается в зависимости от цели анализа и на основании исследования местности, причем учитываются все обстоятельства, которые могли бы оказать влияние на состав взятой пробы воды. При изучении качества воды применяют разовое или серийное взятие проб. Единичная проба пригодна в том случае, если водоем заведомо однороден.

Ввиду того, что качество воды чаще всего изменяется как в разных местах объекта, так и с глубиной, однократного взятия пробы воды обычно недостаточно. Тогда пробы берутся на ряде пунктов и с разных глубин. Как правило, эти пункты (станции) распределяются по линии, проведенной от берега к открытой части водоема. Серию станций, расположенных по прямой линии от одного берега к другому, называют разрезом. При глубине водоема 1,5–2,0 м следует брать пробы с поверхности и из придонного слоя, а при большей глубине – и из промежуточных глубин. В этом случае одну пробу следует брать выше слоя температурного скачка, одну – в слое скачка и одну пробу – ниже его. При более детальном обследовании пробы отбираются в зависимости от глубины водоема через определенные промежутки, чаще через каждый метр, а при больших глубинах – через каждые 2–5 м.

При гидрохимическом исследовании водоема важное значение имеют время и частота взятия проб воды. Для правильной оценки результатов гидрохимического исследования нужно принимать во внимание, в какое время года взята проба и в какой час. Полная характеристика гидрохимического режима водоема может быть получена на основании анализа проб воды, взятых через определенные промежутки времени, по крайней мере в разные сезоны года. Такой отбор позволяет следить за изменениями качества воды во времени. Нужно учитывать также время суток. Особенно это важно в летний период, когда газовый состав воды и содержание биогенных элементов в течение суток сильно колеблются. Так, если в утренние часы иногда в водоемах наблюдается дефицит кислорода, то вечером – его избыток. Величина pH может подняться к концу дня, особенно в воде со слабыми буферными свойствами, в результате использования CO_2 водной растительностью. Концентрация биогенов в вечерние часы, наоборот, понижается. Поэтому пробы воды на анализ целесообразно брать в одно и то же время, предпочтительно утром.

В прудах, озерах и водохранилищах с целью получения более полной картины суточных изменений химического состава воды время от времени практикуют суточный отбор проб – через каждые 1–3 ч. Количество воды в пробе зависит от числа определяемых компонентов.

Для газового анализа достаточно 0,5 л воды, для более подробного анализа следует брать около 1 л. Для полного анализа или определения компонентов, которых в воде очень мало, требуется еще больший объем пробы.

Пробы воды для химического анализа, особенно на растворенные газы, следует брать с помощью специальных приборов и приспособлений. Для отбора проб воды используются устройства различных конструкций – батометры. Основной их частью является цилиндрический сосуд, открытый с обеих сторон и снабженный плотно прилегающими



крышками, закрывающимися при помощи пружин, которые фиксируются спусковыми устройствами. Последние приводятся в действие при помощи вспомогательного тросика или посредством удара груза, опускаемого на подвесном тросике.

Сосуд с крышками, зафиксированными в открытом положении, погружают в воду до требуемой глубины. Вода свободно проходит через открытые крышки цилиндрического сосуда, так что после достижения требуемой глубины в цилиндре находится вода, соответствующая только изучаемому слою. При помощи спускового устройства крышки закрывают и сосуд поднимают на поверхность. Пробу через выпускной кран выливают в бутылку или склянку с притертыми пробками. Батометр можно снабдить термометром для одновременного измерения температуры.

Для определения некоторых веществ весьма важно, чтобы проба воды была защищена от соприкосновения с атмосферным воздухом. Тогда на дно бутылки опускают резиновый шланг, после наполнения бутылки трубку оставляют еще на некоторое время, чтобы вода переливалась через края, и только после этого закрывают пробкой так, чтобы в бутылке не оставались пузырьки воздуха. Если требуется полностью изолировать пробу от соприкосновения с воздухом, то используются различные комбинации сообщающихся сосудов.

Принцип их устройства состоит в том, что вода, наполнившая первую бутылку, переливается через соединительную трубку в другую бутылку большего объема, погруженную вместе с первой под воду. Пока наполняется вторая (большая) бутылка, содержимое первой сменяется несколько раз и последующие порции воды не соприкасаются с воздухом. Первая бутылка, наполненная таким способом, может служить непосредственно для хранения пробы воды.

Для взятия проб на солевой анализ (без определения растворенных газов) можно применять бутылку с резиновой пробкой. Если доступ к воде затруднен, бутылку прикрепляют к шесту, снабженному соответствующим держателем. Бутылку открывают на нужной глубине и после наполнения, когда прекратится выделение на поверхность пузырьков воздуха, ее поднимают. При работах зимой склянки с пробами следует тщательно оберегать от замерзания.

При консервировании проб воды преследуется цель сохранить ее компоненты и свойства в том состоянии, в каком они находились в момент взятия пробы. Консервирование необходимо особенно в тех случаях, когда определение нельзя произвести на месте отбора пробы или в тот же день в лаборатории, а компонент может измениться. Очень быстро изменяются температура воды и pH; газы, содержащиеся в воде, например, кислород, двуокись углерода, сероводород или хлор способны улетучиться из пробы или появиться в ней. В свою очередь, нарушение равновесия системы (величины pH, содержания карбонатов, двуокиси углерода и т. п.) повлечет за собой изменение других компонентов, содержащихся в пробе. Некоторые из них могут выделиться в виде осадка или, наоборот, из нерастворимой формы перейти в раствор. Это относится особенно к солям железа, марганца, кальция и т. п.

В неконсервированной пробе обычно протекают различные биохимические процессы, вызванные деятельностью микроорганизмов или планктона. Характер этой метаболической деятельности несколько иной, чем в первоначальной среде, происходит окисление или восстановление некоторых компонентов пробы. Под влиянием перечисленных факторов могут изменяться и органолептические свойства воды – запах, привкус и другие, а также цвет, мутность и прозрачность.

Возможный промежуток времени между взятием пробы и ее анализом зависит от характера пробы, рода производимого анализа и условий хранения. Чем больше вода загрязнена, тем раньше нужно произвести анализ. Если начало анализа задерживается, то пробы необходимо хранить в темноте при низкой температуре, близкой к нулю. Это замедляет процессы окисления и минерализации, но не прекращает их. Применение консервирующих средств лишь частично обеспечивает сохранение определяемых веществ, вследствие чего и законсервированные пробы следует анализировать в ближайшие 1–3 дня. Универсального консервирующего вещества не существует. Для полного анализа обычно требуется отобрать пробы в несколько бутылей, которые консервируются различными веществами. Так, при определении общего азота и отдельных его соединений, а также окисляемости воду консервируют серной кислотой (H_2SO_4) из расчета 1 мл на 1 л пробы. Проба на фосфаты и хлориды консервируется прибавлением хлороформа ($CHCl_3$) – 2–4 мл на 1 л. Используют также азотную кислоту (HNO_3).

Следует помнить, что ни консервирование, ни фиксация не обеспечивают постоянства состава пробы на неограниченное время. Целью этих мероприятий является лишь сохранение соответствующего компонента без изменения на время перевозки. К анализу надо приступать в кратчайший срок.

Лабораторные работы по гидрохимии являются составной частью учебного процесса по подготовке студентов специальности 1 74 03 03 Промышленное рыбоводство. В методиках работ использованы несложные химические анализы. Овладение практическими навыками и их закрепление по методам лабораторных исследований углубляет познание курса гидрохимии. Оценка показателей качества природных вод позволяет рыбоводам грамотно разработать гидрохимические методы повышения рыбопродуктивности прудов.



Лекция 10.

Источники загрязнения водоемов и их классификация

Главным источником поступления в природные воды токсичных веществ является промышленность, отрасли которой могут быть ранжированы по количеству сбрасываемых сточных вод и степени их загрязнения в следующий ряд: целлюлозно-бумажная – химическая – цветная металлургия – черная металлургия – угольная – машиностроение – нефтедобывающая – нефтехимическая – электроэнергетика. Объем и состав промышленных стоков зависят от мощности каждого предприятия, технологии производства и степени очистки сточных вод. Несмотря на то, что на строительство очистных сооружений расходуются огромные средства, сточные воды ряда предприятий еще содержат некоторое количество тяжелых металлов, детергентов, нефтепродуктов и других ингредиентов. Эти вещества отсутствуют в незагрязненных природных водах или содержатся в них в гораздо меньших концентрациях.

Большой вред водоемам и рекам приносят сточные воды с сельскохозяйственных территорий, особенно коллекторные и дренажные воды орошаемых площадей. Сток с сельскохозяйственных территорий может быть поверхностным и почвенным. Эти же территории нередко загрязняют грунтовые воды и верховодку. С коллекторными и дренажными водами в водные объекты поступают минеральные и органические вещества, а также пестициды.

Состав минеральных солей, вымываемых из почв, зависит от степени и характера засоленности почв, условий полива, состояния коллекторно-дренажной сети и других условий. Наибольшее количество солей поступает в водные объекты с орошаемых массивов засушливых зон. В связи с широким использованием различных (азотных, минеральных, калийных) удобрений значительная доля общего состава минеральных компонентов, выносимых с сельскохозяйственным стоком, приходится на азот и фосфор. Условия выноса пестицидов определяются устойчивостью препаратов в природной среде и факторов, указанных выше. Наиболее устойчивыми являются хлорорганические пестициды (ДДТ, хлордан, гексахлорциклогексан и др.), которые могут сохраняться в почве до 15 лет. По степени персистентности они относятся к очень стойким. Значительно менее устойчивыми являются фосфорорганические соединения (хлорофос, карбофос и др.), которые полностью исчезают из почвы в течение 15–60 сут.

Загрязнение бытовыми сточными водами.

Старейшим видом загрязнения вод являются прямые отходы человеческой жизнедеятельности. В пересчете на сухое вещество каждый взрослый человек за год «производит» около 20 кг органического вещества, 5 кг азота и 1 кг фосфора. Первоначально эти отходы напрямую использовались в качестве удобрений, затем появились первые земляные уборные. Часть отходов при этом неизбежно попадала в источники питьевой воды. Именно поэтому большие города уже в древности стали строить водопроводы из достаточно удаленных от мест скопления людей источников.

С появлением ватерклозетов вторично возникла идея простого решения проблемы – разведения отходов и удаления их от места сброса. Объемы, а затем и состав подлежащих очистке сточных вод существенно изменились. Коммунально-бытовые стоки поступают в настоящее время не только из жилых зданий, но и из больниц, столовых, прачечных, небольших промышленных предприятий и т. п. Современные бытовые стоки, кроме собственно легкоокисляемых органических веществ и биогенных элементов, содержат множество веществ, используемых в повседневном обиходе: детергенты и СПАВ, химикалии, лекарственные препараты и т. д.

Поступающие в водотоки и водоемы легкоокисляемые органические вещества подвергаются там химическому и микробиологическому окислению. Для измерения содержания органических веществ в воде принято пользоваться величиной биохимического потребления кислорода за 5 сут. (БПК₅, BOD₅ – Biochemical Oxygen Demand). Ее определяют по разнице содержания в воде кислорода при отборе пробы и после пяти суток инкубации без доступа кислорода. БПК₅, отражая содержание легкоокисляемой органики в воде, является универсальным показателем, используя который можно сопоставить степень загрязнения от разных источников.

Легкоокисляемое органическое вещество, в избытке содержащееся в коммунально-бытовых стоках, становится питательной средой для развития множества микроорганизмов, в том числе и патогенных. В нормальной почве содержится большое количество микроорганизмов, способных вызывать тяжелые инфекционные заболевания. Обычно питьевая вода защищена от вторжения этих микроорганизмов тем, что содержание в ней доступной пищи для бактерий (легкоокисляемых органических веществ) невелико и практически все они используются нормальной водной микрофлорой.

Однако со значительным ростом концентрации органики в воде почвенные патогенные микроорганизмы находят достаточно источников пищи для себя и могут стать источником вспышки инфекции. Кроме того, повышение количества органики в воде стимулирует рост и непатогенной микрофлоры, служащей, в свою очередь, пищей для более крупных возбудителей заболеваний – ряда амёб (как это было, например, с амёбами, вызвавшими вспышку менингоэнцефалита с летальным исходом среди флоридских подростков), других паразитов, проводящих в воде значительную часть своего жизненного цикла. В условиях избытка питания могут развиваться и почвенные грибки, продуцирующие канцерогенные вещества, например афлотоксины. Кроме того, множество патогенных бактерий попадает в воду непосредственно с коммунально-бытовыми сточными водами. Найдя там условия, благоприятные для размножения, они развиваются в массовых количествах.

Водоемы замедленного водообмена (озера и водохранилища) при неконтролируемом бытовом загрязнении легко превращаются в очаги инфекций. Кроме непосредственной опасности развития патогенных организмов в воде, загрязненной бытовыми стоками, существует другое непрямо неприятное для человека последствие этого вида загрязнений. При разложении органического вещества (и химическом, и микробиологическом), как мы уже упоминали выше,



потребляется кислород. В случае тяжелого загрязнения содержание растворенного в воде кислорода падает настолько, что это сопровождается не только заморами рыбы, но и невозможностью нормального функционирования микробиологических сообществ. Происходит деградация водной экосистемы.

В проточных водах и в водоемах картина последствий загрязнения бытовыми стоками выглядят по-разному. В проточных водах образуются четыре следующие друг за другом по течению зоны. В них совершенно четко выражены градиенты содержания кислорода (увеличение от места сброса вниз по течению), биогенных веществ и БПК₅ (соответствующее снижение), видового состава биологических сообществ.

Первая зона – зона полной деградации, где происходит смешивание сточных и речных вод. Далее располагается зона активного разложения, в которой микроорганизмы разрушают большую часть попавших органических веществ. Затем следуют зоны восстановления качества воды и, наконец, чистой воды.

Еще в начале XX в. Р. Кольквитц и М. Марссон привели списки индикаторных организмов для каждой из этих зон, создав так называемую шкалу сапробности (от греч. сапрос – гнилой). В первой зоне, полисапробной, содержится значительное количество нестойких органических веществ и продуктов их анаэробного распада, много белковых веществ. Фотосинтез отсутствует, и кислород поступает в воду только из атмосферы, полностью расходуясь на окисление. Анаэробные бактерии вырабатывают метан, *Desulfovibrio desulphuricans* восстанавливает сульфаты до сероводорода, что способствует образованию черного сернистого железа. Благодаря этому ил черный, с запахом сероводорода. Очень много сапрофитной микрофлоры, нитчатых бактерий, серных бактерий, простейших – инфузорий, бесцветных жгутиковых, олигохет-тубифицид.

В следующей за ней α -мезосапробной зоне идет аэробный распад органических веществ. Аммонийные бактерии метаболизируют азотные соединения с образованием аммиака. Высокое содержание углекислоты, кислорода все еще мало, но сероводорода и метана уже нет, БПК₅ составляет десятки миллиграммов в литре. Сапрофитные бактерии исчисляются десятками и сотнями тысяч в 1 мл. Железо присутствует в окисной и закисной формах.

Протекают окислительно-восстановительные процессы. Ил серого цвета. Преобладают организмы, приспособившиеся к недостатку кислорода и высокому содержанию углекислоты. Много растительных организмов с миксотрофным питанием. В массе развиваются нитчатые бактерии, грибы, осциллятории, хламидомонады, эвглены. Встречаются сидячие инфузории, коловратки, много жгутиковых. Много тубифицид и личинок хирономид.

В β -мезосапробной зоне практически нет нестойких органических веществ, они почти полностью минерализовались. Сапрофитов – тысячи клеток в 1 мл. Содержание кислорода и углекислоты колеблется в зависимости от времени суток. Ил желтый, идут окислительные процессы, много детрита. Много организмов с автотрофным питанием, наблюдается цветение воды. Встречаются диатомеи, зеленые водоросли, много протококковых водорослей. Появляется роголистник. Много корненожек, солнечноков, инфузорий, червей, моллюсков, личинок хирономид. Встречаются ракообразные и рыбы.

Олигосапробная зона соответствует зоне чистой воды. Цветения не бывает, содержание кислорода и углекислоты постоянно. На дне мало детрита, автотрофных организмов и червей, моллюсков, хирономид. Много личинок поденок, веснянок, можно встретить стерлядь, голяна, форель.

В водоемах замедленного водообмена картина зависит от размеров водоема и режима сброса сточных вод. В больших водоемах (морях, крупных озерах) вокруг постоянно действующего источника образуются концентрически расположенные поли-, мезо- и олигосапробная зоны. Такая картина может сохраняться неопределенно долгое время, если самоочистительный потенциал водоема позволяет ему справляться с поступающей нагрузкой. Если водоем небольшой, то он трансформируется по мере поступления загрязнений из олигосапробного в полисапробное состояние, а со снятием нагрузки может вернуться в олигосапробное состояние.

Загрязнение водной среды углеводородами.

В настоящее время поверхность Мирового океана на огромных площадях оказалась покрытой углеводородной пленкой. Причинами этого считают:

сброс отходов нефтеперегонных заводов (например, только один завод средней мощности дает $400 \text{ т} \cdot \text{сут}^{-1}$ отходов);

сброс балласта и промывка танков нефтевозов после транспортировки (количество нефти, попадающей при этом в воду, в среднем, составляет 1 % от перевозимого груза, т. е. $1-2 \text{ Мт} \cdot \text{год}^{-1}$);

большое число аварий с нефтеналивными судами (только за период с 1967 по 1974 г. произошла 161 авария (Эрхард, 1984), с 1960 по 1970 г. – около 500 (Рамад, 1981)).

Мировая общественность обратила внимание на проблему в конце шестидесятых годов в связи с катастрофой танкера «Тори Каньон», который 18 марта 1967 г. по пути в Милфорд сел на мель к северо-востоку от островов Силли. В Северное море вылилось около 123 тыс. т нефти, было загрязнено 180 км побережий Англии и Франции. В течение последующих полутора десятилетий произошел целый ряд привлечших внимание общественности аварий танкеров, повлекших катастрофическое загрязнение морской поверхности и побережий.

Примерно половина всей добытой нефти транспортируется морем. Только в 1989 г. из Персидского залива было вывезено 504 Мт нефти, из которых 117 Мт обогнуло мыс Горн. В Европу морем было привезено 340 Мт нефти и 315 Мт – на восточное побережье США (Clark et al., 1997). В настоящее время по морю ежегодно транспортируется более 1 млрд. т нефти. Часть этой нефти (от 0,1 до 0,5 %) выбрасывается в океан более или менее легально: речь идет не о непредвиденном, а в некотором смысле сознательном загрязнении в результате практики сброса промывочных и балластных вод в открытое море. После разгрузки нефтяные танки промываются морской водой, а потом заполняются ею как балластом, что придает судну большую устойчивость. Эта вода, загрязненная нефтью, впоследствии сбрасывается



в зонах открытого моря, специально оговоренных международными соглашениями. Например, только за год в Средиземном море легально сбрасывается около 300 000 т груза нефтеналивных судов.

Кроме того, внимание общественности привлекли и аварии морских буровых установок. Но необходимо учитывать и то, что нефть – природное вещество. Она попадает в морскую воду не только в результате техногенной активности, но и с естественными выходами (по разным оценкам от 20 кт до 2 Мт·год⁻¹). Расчеты антропогенного поступления нефти и нефтепродуктов, по разным источникам, существенно различаются, варьируя в пределах от 3 до 6 Мт·год⁻¹. В любом случае это превосходит естественное поступление нефти в 1,5–30 раз. Необходимо обратить внимание на то, что техногенное поступление нефтепродуктов далеко не всегда связано с прямыми выбросами в воду. Чрезвычайно мощным источником загрязнения открытых районов океана являются дальние атмосферные переносы. Возникновение этого потока связано с неполным сгоранием бензина, керосина и других легких фракций нефти. Время их пребывания в атмосфере составляет 0,5–2,3 года, причем около 90 % этих веществ выпадает из атмосферы в северном полушарии. Следует отметить и более высокую, как правило, токсичность этих легких нефтепродуктов по сравнению с тяжелыми фракциями, которые ближе к естественным нефтям.

В море нефть встречается в самых разных формах: мономолекулярные пленки, пленки толщиной до нескольких миллиметров, пленки на скалах, нефть в донных осадках, эмульсии «вода в нефти» или «нефть в воде», нефтяные агрегаты. Сразу же при попадании нефти в морскую среду обычно образуется слик (поверхностная пленка). В первые часы существования нефтяного слика доминируют физико-химические процессы. Затем важнейшее значение приобретает микробная деструкция. В целом судьба нефтяного слика в море характеризуется общей цепью последовательных процессов: испарение, эмульгирование, растворимость, окисление, образование агрегатов, седиментация, биодеградация, включающая микробное разрушение и ассимиляцию. 1 т нефти, растекаясь по поверхности океана пленкой толщиной в $\frac{1}{16}$ мкм, занимает площадь 10–12 км², а 5 т, сброшенных при промывке танков, образуют на поверхности воды покрывало длиной 75 км и шириной 800 м, т. е. нефтяная пленка покрывает площадь около 60 км².

От нефтяного загрязнения страдают, естественно, не только морские, но и пресные воды. Сточные воды нефтеперерабатывающих заводов, смена масла в автомобилях, утечки масла из картеров, расплескивание бензина и дизельного топлива в момент заправки автомобилей – все это приводит к загрязнению источников воды и водоносных слоев. При этом загрязняются не только и даже не столько поверхностные, сколько подземные воды. Поскольку бензин проникает в почву в семь раз быстрее, чем вода, и придает неприятный вкус питьевой воде даже при таких низких концентрациях, как 1 млн⁻¹, подобное загрязнение способно сделать неприемлемой для питья довольно значительное количество подземных вод. Мазут, дизельное топливо, керосин (сырая нефть значительно легче подвергается биологической и другой деструкции), покрывая пленкой воду, ухудшают газо- и теплообмен океана и атмосферы, поглощают значительную часть биологически активной компоненты солнечного спектра.

Консервативные токсиканты в водных экосистемах.

Мы увидели, что вещества природного происхождения, образовавшиеся в результате естественных процессов в прошлом (компоненты нефти) и образующиеся в настоящее время (бенз(а)пирен), вызывают достаточно тяжелые негативные последствия для окружающей среды и, соответственно, человека, когда благодаря хозяйственной деятельности последнего оказываются не тогда, не там и не в тех количествах, как следовало бы.

Среди веществ, поступающих в природные воды, консервативны, т. е. практически не трансформируются биотой, три класса веществ: тяжелые металлы, пестициды и синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ), входящие в состав синтетических моющих средств (СМС), или детергентов. Первые – в силу своей химической природы, вторые (в большей) и третьи (в меньшей степени) – в силу чуждости их строения биосфере. Не перерабатываясь организмами, эти вещества, тем не менее, способны накапливаться в их тканях и аккумулироваться в пищевых цепях.

В настоящее время загрязнение полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ) носит глобальный характер. Их присутствие обнаружено во всех элементах природной среды (воздух, почва, вода, биота) от Арктики до Антарктиды. ПАУ, обладающие выраженными токсическими, мутагенными и канцерогенными свойствами, многочисленны. Их количество достигает 200. Вместе с тем ПАУ, распространенных повсеместно в биосфере, не более нескольких десятков. Это антрацен, флуорантрен, пирен, хризен и некоторые другие. Наиболее характерным и наиболее распространенным в ряду ПАУ является бенз(а)пирен (БП):

Бенз(а)пирен хорошо растворим в органических растворителях, тогда как в воде он растворим чрезвычайно мало. Минимальная действующая концентрация БП мала. Он трансформируется под действием оксигеназ. Продукты трансформации БП являются конечными канцерогенами. Доля БП в общем количестве наблюдаемых ПАУ невелика (1–20 %). Его делают значимым активная циркуляция в биосфере, высокая молекулярная устойчивость и значительная проканцерогенная активность.

С 1977 г. БП на международном уровне считается индикаторным соединением, по содержанию которого оценивается степень загрязненности среды канцерогенными ПАУ.

Загрязнение вод металлами.

Металлы принадлежат к числу главных неорганических загрязнителей пресных и морских вод. Это в основном соединения мышьяка, свинца, кадмия, ртути. Острота проблемы загрязнения водной среды токсичными металлами определяется:

- высокой концентрацией соединений тяжелых металлов в прибрежных районах океана и внутренних морях;
- образованием высокотоксичных металлоорганических комплексов, которые как включаются в абиотический компонент экосистемы, так и поглощаются гидробионтами;
- накоплением металлов гидробионтами в дозах, опасных для человека.



Среди загрязняющих веществ по токсикологическим оценкам «стресс-индексов» тяжелые металлы занимают второе место, уступая только пестицидам. Естественно, что наибольшее загрязнение металлами приходится на моря и те части океана, где антропогенная активность высока. Более других загрязнены воды Персидского и Аденского заливов Индийского океана, экваториальная часть Тихого океана, воды течения Гольфстрим в Атлантике, Северное и Средиземное моря. Токсичность тяжелых металлов для планктона определяется тем, что планктонные организмы (особенно фильтраторы) концентрируют металлы, которые ввиду своей неразложимости сохраняются в живых тканях неограниченное время, способствуют гибели планктонтов, а с отмершим планктоном оседают в донных отложениях. Кроме того, что они аккумулируются организмами, они концентрируются в пищевых цепях, что во многом, но не во всем определяет разную токсичность металлов для разных групп гидробионтов.

Синтетические органические вещества.

С середины XX в. во всем мире значительно увеличилось производство синтетических органических соединений. Если в 1950 г. в мире производилось 7 Мт, в 1970 г. – 63 Мт, то в 1985 г. – уже 250 Мт (Израэль, 1989).

Наибольшую опасность для окружающей среды представляют ксенобиотики – антропогенно синтезированные вещества, чуждые биосфере, в том числе высокомолекулярные органические вещества, такие как хлорированные углеводороды. В состав группы хлорированных углеводородов входит несколько основных классов:

- хлорированные бифенилы – смесь бифенилов, частью или полностью замещенных атомами хлора (ПХБ);
- алифатические хлорированные углеводороды, включающие циклические (например, гексахлорциклогексан (ГХЦГ)) и нециклические (например, дихлорэтан) углеводороды;
- ароматические хлорированные углеводороды (ДДТ, гексахлорбензолы (ГХБ));
- хлорированные продукты диенового синтеза (альдрины, дильдрин).

Большая часть этих соединений до сих пор используется разными странами как пестициды: гексахлорбензолы (ГХБ), гексахлорциклогексаны (ГХЦГ), особенно г-изомер (линдан), ДДТ. Наиболее изучены среди хлорированных углеводородов ПХБ, поскольку они представляют особый интерес по следующим причинам: большие масштабы производства и широкое применение в промышленных и бытовых материалах; высокая устойчивость к биодеградации и, следовательно, способность к биоаккумуляции; токсичность.

Хлорированные бифенилы применяют в качестве диэлектриков в трансформаторах и крупных конденсаторах, в системах теплопередачи и гидравлических системах, они входят в состав смазочных и охлаждающих масел, пестицидов, также их используют в качестве пластификаторов в красителях, в копировальной бумаге, клеях, замазках и пластических массах. Поскольку ПХБ столь широко применяются в материалах, использующихся современной цивилизацией, в бытовом и промышленном мусоре содержится много ПХБ. Очевидно, что кроме целенаправленного внесения ПХБ в окружающую среду как пестицидов большое количество их попадает в воздух и соответственно в воду и почву в результате сжигания мусора на мусоросжигающих заводах. В Британии, например, сжигание мусора составляет 60–85 % общего загрязнения среды ПХБ (Ryder, 1999). «Зеленые» часто с торжеством указывают на тот факт, что при анализе тканей египетских мумий в них не обнаружено диоксинов и других ПХБ. Это совершенно естественно, поскольку ПХБ – продукт современной цивилизации, во многом основанной на материалах, содержащих ПХБ. Из всех произведенных ПХБ примерно третья часть находится в окружающей среде, из них около 2 % аккумулировано биотой. Львиная доля ПХБ в окружающей среде сосредоточена в пресноводных и прибрежных донных отложениях и в водах открытого океана.

В настоящее время СПАВ – одни из самых распространенных химических загрязнителей водоемов. Они поступают в водные объекты в результате их широкомасштабного применения с бытовыми, промышленными и сельскохозяйственными стоками. В сельском хозяйстве поверхностно-активные вещества используются для эмульгирования пестицидов. В подземные воды поверхностно-активные вещества попадают в результате применения почвенных методов очистки сточных вод, при пополнении запасов подземных вод из открытых водоемов и при загрязнении почвы этими веществами.

Среднее потребление детергентов на одного жителя планеты составляет $2,5 \text{ г} \cdot \text{сут}^{-1}$. При нормах водоотведения в пределах 125–350 л на человека в сутки среднее расчетное содержание поверхностно-активных веществ в бытовых сточных водах колеблется в пределах $7,1\text{--}20 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$.

Кроме описанных выше ионных детергентов, производятся и неионные детергенты. Примером их может служить полиоксиэтилен (Эткинс, 1991): $\text{CH}_3\text{--}(\text{CH}_2)_{11}\text{--O--CH}_2\text{--CH}_2\text{--OH}$.

Детергенты используют, как правило, для эмульгации нефтяных загрязнений больших масштабов.

Поверхностно-активные вещества – «экологически жесткие» вещества. На их окисление расходуется много растворенного кислорода, который таким образом отвлекается от процессов биологического окисления. Кроме косвенного вреда, детергенты оказывают и прямое токсическое действие на водных животных. Они нарушают функции биологических мембран. Это вызывает жаберные кровотечения и удушье у рыб и беспозвоночных животных. Для теплокровных они усиливают токсическое и канцерогенное влияние других загрязняющих веществ. Как было сказано выше, поверхностно-активные вещества бытового назначения – анионные детергенты. Обычно они менее токсичны, чем неионные. Последние особенно трудно ассимилируются природной средой и крайне отрицательно влияют на состояние водных экосистем.

Рассмотренные материалы свидетельствуют об опасности внесения в гидросферу несвойственных для нее веществ. Для любого органического вещества, производимого биосферой (даже для бенз(а)пирена и нефтепродуктов) в природе существуют ферменты, способные это вещество разложить до минеральных компонентов. Синтетические же вещества, попав в биосферу, практически не разлагаются ею и, накапливаясь в пищевых цепях, как и тяжелые металлы, способны представить опасность для здоровья и жизни человека.



Учреждение образования
«Белорусская государственная
орденов Октябрьской Революции
и Трудового Красного Знамени
сельскохозяйственная академия»



Отрицательные результаты антропогенного влияния на природные воды не являются неизбежным следствием технического прогресса. Они обусловлены в основном ошибками в технической и экологической политике, неверным представлением о том, что водные объекты могут служить приемниками загрязняющих веществ. Задача гидрохимии в настоящее время состоит не только в обеспечении надежного контроля качества природных вод и выявления источников загрязнения. Гидрохимия должна стать надежным фундаментом, на котором будет разработана стратегия управления качеством природных вод и созданы эффективные методы ликвидации вредных последствий антропогенного воздействия на окружающую среду.

Систематические гидрохимические наблюдения необходимы и при ведении рыбного хозяйства на озерах и водохранилищах, при искусственном разведении рыб на рыбоводных заводах, а также при проведении акклиматизационных работ. Значительна роль гидрохимических исследований и в охране окружающей среды. Загрязнение сточными водами в процессе промышленного производства, минеральными и органическими удобрениями в результате сельскохозяйственного производства, а также коммунально-бытовыми стоками ведет к эвтрофикации водоемов и гибели других водных экосистем с непроточной водой (озер, прудов), а иногда к заболачиванию местности. Гидрохимические показатели позволяют также характеризовать и контролировать экологическую ситуацию открытых водоемов.

Составлен доцент О. В. Поддубная